

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA
DE MAGNETRÓN *SPUTTERING* A PARTIR DE BLANCOS
DE RENIO Y BORO**

Luis Guillermo Angarita Gutiérrez

Tesis presentada como requisito para optar al título de
Magíster en Física Aplicada

Directora:

Dra. Claudia Constanza Palacio Espinosa

Línea de Investigación:

Procesamiento de materiales por plasma

Grupo de Investigación de Electromagnetismo Avanzado

Universidad EAFIT

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Físicas

Medellín Colombia

2017

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Claudia Palacio por formarme como investigador capaz de afrontar cualquier reto personal o profesional que decida afrontar, sin sus valiosas enseñanzas esta tesis nunca se hubiera podido realizar.

Al Ingeniero Físico Javier Hernández y al profesor Mauricio Arroyave por todo el acompañamiento y ayuda en la operación del equipo para la realización de los recubrimientos.

A mis compañeros de maestría Cristian y Hernando por todas las sugerencias y apoyo durante el desarrollo de este proyecto, pero principalmente por haber hecho del paso por la universidad una grata experiencia.

A los profesores del Departamento de Ciencias Físicas de la universidad por la formación en física que me hacía tanta falta para afrontar mayores problemas investigativos; muchas gracias por enseñarme a no tener miedo de apuntar a la solución de grandes problemas.

A Sandra, Johana y Harol de la Universidad de Antioquia por ayudarme en la realización de los ensayos y el análisis de los recubrimientos por DRX, MET y MicroRaman, su rapidez en los ensayos y valiosas explicaciones me permitió analizar muchas más muestras de las planeadas.

A Gianina Pérez de CECOLTEC por ayudarme en los ensayos y análisis de los recubrimientos por EDS y de reconstrucción 3D, muchas gracias por su diligencia y disposición.

A los profesores Fabio Vargas y Esperanza López de la Universidad de Antioquia por brindarme el espacio para hacer los tratamientos térmicos de los recubrimientos, ¡muchas gracias!, en el poco tiempo que estuve con ustedes me hicieron sentir parte de su laboratorio.

A mis Padres, Emilio y Cecilia por todo el apoyo y educación que me han dado, el orgullo que ustedes sienten me motiva a seguir trabajando.

A la universidad EAFIT por darme la oportunidad de realizar los estudios de maestría bajo la modalidad de beca de investigación y por permitirme el acceso a su Centro de Laboratorios.

RESUMEN

En esta investigación se propuso la síntesis de recubrimientos de Renio y Boro por la técnica de co-deposición en magnetrón *sputtering*, para lo cual se utilizó un blanco de Renio de 99.99 % de pureza pulverizado con una fuente DC y dos blancos de Boro al 99.99 % de pureza pulverizados con una fuente RF. Se produjeron 10 muestras que fueron elaboradas siguiendo un diseño de experimentos tipo factorial completo 2^3 , con 2 experimentos adicionales donde se modificaron las potencias de trabajo, la temperatura de los sustratos y se realizó un tratamiento térmico a 600 °C, dejando constantes los demás parámetros. Las propiedades morfológicas de los recubrimientos fueron caracterizadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el fin de identificar las características microestructurales de cada recubrimiento. La composición química se determinó utilizando Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) encontrándose una gran cantidad de Renio y Oxígeno en los recubrimientos. Las propiedades estructurales se evaluaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y microRaman. Los análisis realizados a partir de estos resultados evidenciaron que el Renio y el Boro no reaccionaron para formar fases cristalinas del sistema Re-B, pero por su parte se logró la formación preferencial de la fase cristalina denominada ácido rénico monohidratado (ReH_3O_5) para la cual, reporta la literatura, existe un marcado interés en procesos de catálisis, especialmente en la hidrogenación de aldehídos, ácidos carboxílicos y de carboxamidas.

Palabras clave: Renio, Boro, ReH_3O_5 , Re_2O_7 , magnetrón *sputtering*, co-deposición, películas delgadas, PVD, pulverización catódica.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| OBJETIVOS..... | 3 |
| Objetivo general..... | 3 |
| Objetivos específicos..... | 3 |
| CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| I.1 Estructura interna de los materiales..... | 4 |
| I.2 Películas delgadas y pulverización catódica..... | 6 |
| I.2.1 Tipos de deposición por pulverización catódica..... | 7 |
| I.2.2 Variables del proceso de pulverización catódica..... | 9 |
| I.2.3 Pulverización catódica reactiva:..... | 11 |
| I.3 Modelo de crecimiento de películas por <i>sputtering</i> | 12 |
| I.3.1 Condensación y nucleación..... | 12 |
| I.3.2 Crecimiento de los núcleos..... | 13 |
| I.3.3 Formación de la interfaz..... | 14 |
| I.3.4 Crecimiento de los recubrimientos..... | 14 |
| I.4 Antecedentes investigativos..... | 15 |
| I.4.1 Renio..... | 17 |
| I.4.2 Boro..... | 17 |
| I.4.3 Estabilidad del Renio y Boro..... | 18 |
| I.4.4 Sistema de aleación Renio-Boro..... | 19 |
| I.4.5 Películas delgadas a base de Renio y Boro..... | 20 |
| CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS..... | 22 |
| II.1 Pulverización catódica..... | 22 |
| II.1.1 Sustratos..... | 22 |
| II.1.2 Blancos..... | 24 |
| II.1.3 Gases..... | 24 |
| II.2 Tratamiento de recocido..... | 24 |
| II.3 Metodología experimental..... | 25 |
| II.3.1 Caracterización de velocidades de pulverización y de deposición..... | 27 |
| II.3.2 Prueba de concepto mediante un diseño experimental fraccionado..... | 28 |
| II.3.3 Matriz experimental definitiva..... | 29 |
| II.4 Caracterizaciones..... | 30 |
| II.4.1 Propiedades morfológicas..... | 30 |

| | | |
|---|---|----|
| II.4.2 | Composición química..... | 30 |
| II.4.3 | Propiedades estructurales..... | 30 |
| CAPÍTULO III: RESULTADOS..... | | 32 |
| III.1 | Velocidades de pulverización | 32 |
| III.2 | Velocidades de deposición..... | 33 |
| III.3 | Prueba de concepto e identificación de variables..... | 35 |
| III.3.1 | Presión de trabajo | 35 |
| III.3.2 | Voltaje de polarización..... | 35 |
| III.3.3 | Temperatura de sustrato | 36 |
| III.3.4 | Flujo de Argón | 36 |
| III.3.5 | Tipo de sustrato | 37 |
| III.3.6 | Recocido..... | 38 |
| III.4 | Propiedades morfológicas de los recubrimientos..... | 39 |
| III.4.1 | Porcentaje de recubrimiento desprendido | 40 |
| III.4.2 | Análisis de las partículas formadas sobre la superficie de los recubrimientos | 42 |
| III.4.3 | Tamaños de grano | 46 |
| III.4.4 | Rugosidad..... | 47 |
| III.4.5 | Tratamiento térmico..... | 48 |
| III.5 | Composición química de los recubrimientos..... | 49 |
| III.6 | Propiedades estructurales de los recubrimientos..... | 53 |
| III.6.1 | Difracción de rayos X | 53 |
| III.6.2 | Espectroscopía Raman..... | 59 |
| III.6.3 | Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)..... | 62 |
| CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS | | 66 |
| CAPITULO V: CONCLUSIONES..... | | 68 |
| PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES | | 69 |
| REFERENCIAS..... | | 70 |

LISTADO DE FIGURAS

Pág.

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tipos de sistemas cristalinos existentes en la naturaleza [28]. | 5 |
| Figura 2. Pulverización catódica: (a) Esquema físico, (b) Sistema de deposición [31]. | 7 |
| Figura 3. Sistemas de deposición por magnetrón <i>sputtering</i> [31]. | 9 |
| Figura 4. Esquema del desarrollo estructural de materiales depositados por <i>sputtering</i> [35]. | 15 |
| Figura 5. Dinámica científica de las publicaciones realizadas sobre materiales a base de Boro, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS. | 16 |
| Figura 6. Dinámica científica de las publicaciones realizadas sobre materiales a base de Renio, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS. | 16 |
| Figura 7. Diagrama de fase del sistema Renio-Boro [49]. | 19 |
| Figura 8. Equipo de deposición INTERCOVAMEX H2: (a) fotografía del equipo y sus partes, (b) interior de la cámara de deposición y sus componentes. | 22 |
| Figura 9. Rampa de calentamiento utilizada en el tratamiento térmico de los recubrimientos. | 25 |
| Figura 10. Relación entre la potencia aplicada (eje X) y las moles de blanco pulverizadas (eje Y). | 32 |
| Figura 11. Preparación de los sustratos y medida del espesor mediante MFA:(a) Sustratos listos para el proceso de deposición del recubrimiento, (b) Escalón de un recubrimiento de Renio depositado a 40 W durante 30 minutos sobre un sustrato de Silicio. | 34 |
| Figura 12. Relación entre el espesor de los recubrimientos evaluados a 30 minutos de proceso y su velocidad de deposición. | 34 |
| Figura 13. Recubrimientos de 1Re:2B depositados a: (a) 3 mTorr de vacío y 5 sccm de Ar usando sustrato de silicio y (b) 7 mTorr de vacío, 15 sccm de Ar usando sustrato de silicio con capa base de Titanio. | 35 |
| Figura 14. Recubrimiento de 1Re:2B depositado sobre silicio a 15 sccm de Argón y 3 mTorr. .. | 36 |
| Figura 15. Características morfológicas superficiales de los recubrimientos de: (a) Renio sobre sustrato de Silicio, (b) Boro sobre sustrato de Silicio, (c) Renio sobre sustrato de Silicio con capa base de Titanio, y (d) Boro sobre sustrato de Silicio con capa base de Titanio. | 37 |
| Figura 16. Superficies de recubrimientos de 1Re:2.0B (20 °C): (a) sin tratamiento termico, (b) recocido en atmósfera ambiental, (c) recocido en condiciones de vacío y (d) recocido en atmósfera de Argón. | 38 |
| Figura 17. Recubrimiento de 1Re:1.7B: (a) Imagen MET a 5000x, (b) Imagen MFA en área de 5x5 μm | 39 |
| Figura 18. Cambio en la coloración de un recubrimiento de 1Re:2B después de eliminar el vacío en la cámara de deposición (a) 2 min después, (b) 15 min después y (c) 1 h después. | 39 |
| Figura 19. Fotografías de los recubrimientos después de 1 semana de haber sido depositados (a) 1Re:2B (20°C), (b) 1Re:1.7B (20°C), (c) 1Re:1.7B (400°C), (d) 1Re:1.5B (20°C), (e) 1Re:1.5B (400°C) | 40 |
| Figura 20. Análisis del desprendimiento del recubrimiento de una muestra de 1Re:1.5B sobre sustrato de Silicio obtenido a 400 °C: (a) superficie del recubrimiento sin analizar, (b) superficie del recubrimiento con las zonas desprendidas identificadas. | 41 |
| Figura 21. Porcentajes de recubrimiento desprendido en función del tipo de muestra y del sustrato sobre el cual se depositaron los recubrimientos. | 41 |
| Figura 22. Micrografías MEB de los distintos recubrimientos depositados sobre sustratos de Silicio: (a)1Re:2.0B, (b)1Re:1.7B, (c)1Re:1.7B a 400 °C, (d)1Re:1.5B y (e)1Re:1.5B a 400 °C. | 42 |
| Figura 23. Recubrimiento de 1Re:1.7B a 10000 aumentos (a) 20 °C y (b) 400 °C. | 43 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Partículas por micrómetro cuadrado de todos los recubrimientos depositados..... | 43 |
| Figura 25. Partículas analizadas en una micrografía del recubrimiento de 1Re:1.5B a 20 °C. | 44 |
| Figura 26. Distribución de tamaños de partículas sobre las superficies de los recubrimientos depositados sobre sustratos de: (a) Silicio, (b) Silicio y Titanio, (c) Vidrio y (d) Vidrio y Titanio. | 45 |
| Figura 27. Micrografía MFA de los recubrimientos sobre sustratos de Silicio y Titano: (a)1Re:1.7B (400 °C) y (b)1Re:1.5B (400 °C)..... | 46 |
| Figura 28. Tamaño de grano de los recubrimientos de 1Re:1.7B y 1Re:1.5B elaborados a 400 °C. | 46 |
| Figura 29. Reconstrucción tridimensional de las características superficiales de un recubrimiento de 1Re:1.7B(20 °C) realizadas con la aplicación “3D Roughness Reconstruction” del Phenom G2. | 47 |
| Figura 30. Rugosidad de los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio con capa de Titanio a 2 horas de proceso. | 48 |
| Figura 31. Morfología de los recubrimientos con tratamiento de recocido: (a) Recubrimiento 1Re:1.7B(20°C) a 5000X, (b) Recubrimiento 1Re:1.5B(400°C) a 1000X..... | 48 |
| Figura 32. Recubrimientos después del tratamiento de recocido en presencia de atmósfera de Argón: (a) 1Re:2B(20 °C), (b) 1Re:1.7B(20 °C), (c) 1Re:1.7B(400 °C), (d) 1Re:1.5B(20 °C) y (e) 1Re:1.5B(400 °C)..... | 49 |
| Figura 33. Zonas analizadas en EDS para los recubrimientos depositados..... | 50 |
| Figura 34. Barrido por EDS realizado a un recubrimiento de 1Re:2B(20 °C): (a) Espectro de EDS, (b) Micrografía composicional del recubrimiento, (c) Renio en el recubrimiento, (d) Oxígeno en el recubrimiento, (e) Silicio en el recubrimiento y (f) Boro en el recubrimiento. | 50 |
| Figura 35. Composición atómica de los recubrimientos depositados: (a)1Re:2B, (b)1Re:1.7B y (c)1Re:1.5Re..... | 51 |
| Figura 36. Relaciones Renio: Boro en los recubrimientos depositados. | 52 |
| Figura 37. Tipos de partículas analizadas en MET mediante EDS: (a) y (b) análisis de partículas depositadas sobre una rejilla de cobre, (c) y (d) análisis de partículas disueltas en alcohol y depositadas sobre una rejilla de Cobre. | 53 |
| Figura 38. Difractogramas de los sustratos utilizados. | 54 |
| Figura 39. Difractogramas de recubrimientos depositados de Boro y Renio sobre sustratos de silicio con capa compatibilizante de Titanio. | 55 |
| Figura 40. Difractogramas de recubrimientos 1Re:2B (20 °C) depositados sobre Silicio y sobre capa base de Titanio. | 56 |
| Figura 41. Difractogramas de recubrimientos 1Re:1.5B depositados sobre sustratos de Silicio y capa compatibilizante de Titanio a una temperatura de: (a) 20a°C y (b) 400 °C. | 57 |
| Figura 42 Difractogramas de recubrimientos 1Re:1.7B depositados sobre sustratos de Silicio y capa compatibilizante de Titanio a una temperatura de: (a) 20a°C y (b) 400 °C. | 58 |
| Figura 43. Espectros de micro Raman obtenidos para los sustratos utilizados..... | 59 |
| Figura 44. Ensayos micro Raman de recubrimientos de Renio y Boro depositados sobre Titanio. | 60 |
| Figura 45. Ensayos micro Raman de los recubrimientos depositados sobre la película de Titanio. | 61 |
| Figura 46. Micrografías MET del recubrimiento 1Re:1.5B (20 °C): (a) recubrimiento directamente depositado sobre una rejilla de Cobre, y (b) recubrimiento disuelto en solución de alcohol y depositado sobre rejilla de Cobre. | 62 |
| Figura 47. Recubrimientos directamente depositados a 20 °C sobre una rejilla de Cobre: (a)1Re:1.7B, (b) 1Re:1.5B, y (c) 1Re:2B. | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 48. Estructura y patrones de difracción de electrones obtenidas por MET sobre recubrimientos elaborados a 20 °C, disueltos en alcohol y posteriormente depositados sobre una rejilla de cobre: (a)1Re:1.7B, (b)1Re:1.5B, y (c)1Re:2B. | 64 |
| Figura 49. Identificación de distancias interplanares y direcciones hkl de un recubrimiento de 1Re:2B a partir de su patrón de difracción de electrones. | 65 |
| Figura 50. Dinámica científica de artículos publicados sobre el óxido de Renio (VII) y el ácido rénico monohidratado, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS..... | 66 |

LISTADO DE TABLAS

Pág.

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Propiedades mecánicas de las 3 diferentes fases del sistema Re-B: módulo Bulk (B), dureza Vickers (HV) y módulo de cizallamiento (Y) [19]..... | 20 |
| Tabla 2. Parámetros usados en la deposición de Renio y Boro encontrados en la literatura (NR =No reportado)..... | 21 |
| Tabla 3. Estructura cristalina de los sustratos encontrados en la literatura y de los materiales a depositar | 23 |
| Tabla 4. Propiedades de los sustratos utilizados en la deposición de ReB_2 | 24 |
| Tabla 5. Propiedades de los blancos utilizados en la deposición de Renio y Boro. | 24 |
| Tabla 6. Parámetros constantes reportados por la literatura | 27 |
| Tabla 7. Parámetros variables de la prueba de concepto. | 29 |
| Tabla 8. Matriz experimental de la prueba de concepto. | 29 |
| Tabla 9. Diseño de experimentos definitivo. | 30 |
| Tabla 10. Relación entre la cantidad molar pulverizada y la potencia requerida para la configuración de los blancos de estudio. | 33 |

INTRODUCCIÓN

La fabricación de películas delgadas para aplicaciones tecnológicas y de alto desempeño, temas que en la escala mundial han marcado los más grandes avances científicos y tecnológicos en aplicaciones para la microelectrónica, telecomunicaciones, industria biomédica, aplicaciones ópticas, entre otras [1] y que ha tenido en Colombia un desarrollo industrial incipiente a pesar de los grandes logros conseguidos en Universidades regionales y nacionales y pese a la creciente demanda reportada en los sectores industriales internacionales como lo señala la BCC Research quien proyecta un crecimiento importante de la industria de recubrimientos con materiales cerámicos de alto desempeño para los próximos años. Este mercado en Norte América registró un tamaño para el 2015 de 1.3 billones de dólares y se estima un crecimiento del 39 % para llegar a 1.9 billones de dólares en el 2020 para técnicas como proyección térmica, deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD) y otras técnicas (como rociado, inmersión, sol-gel, micro oxidación, difusión, tratamiento superficial por haz de iones y técnicas basadas en láser) [2].

Las tecnologías de deposición por plasma pueden ser claramente identificadas como la raíz de la creación de distintos dispositivos electrónicos como los ordenadores, celulares, tabletas, etc, puesto que los dispositivos micro-electrónicos son todos basados en materiales creados por deposición de películas delgadas [3]. Además de estas aplicaciones electrónicas, las tecnologías de deposición permiten moldear la resistencia de un material determinado, ya sea a la corrosión o su resistencia mecánica, por lo cual se han realizado diversos estudios que comprueban que los recubrimientos elaborados con estas tecnologías permiten el mejoramiento de las propiedades del material [4]. Alrededor del 90 % de los componentes para corte de metal fabricados de carburo cementado, son recubiertos por CVD o PVD, siendo el PVD usado en alrededor del 25 % de estos casos. De ahí la gran importancia de investigar en estos métodos. El tema más importante a futuro, no es cuál es la tecnología de deposición usada, sino cuáles propiedades pueden alcanzarse a un costo de producción determinado. Aquí es donde radica el impacto del diseño y síntesis microestructural y de composiciones químicas, en el desarrollo de nuevos materiales con las mejores propiedades posibles [4].

A partir del impacto que representa para el desarrollo de la tecnología como la conocemos hoy en día, es que la línea de procesamiento de materiales por plasma del Grupo de Electromagnetismo Avanzado de la Universidad Eafit ha enfocado sus esfuerzos en la incorporación de técnicas de síntesis de materiales por plasma y en el estudio de sistemas de materiales que puedan ser de alto impacto para el desarrollo tecnológico. Una de estas técnicas ha sido el PVD asistido por plasma o PAPVD, en la cual la producción de recubrimientos se realiza dentro de un reactor en condiciones de alto vacío y se promueve la formación de un plasma (reactivo o no reactivo), que favorece el transporte de especies que se desprenden de un blanco y que se depositan sobre un sustrato para constituir el recubrimiento [5]. Por estas técnicas se pueden obtener recubrimientos de diversas composiciones, desde un solo elemento hasta combinaciones de varios elementos y materiales como: TiN [6], [7], TiAlN [8], TiO₂ [9], Al₂O₃ [10], [11], TiB₂ [12], Zr-W-N [13], etc.

Uno de los sistemas que ha venido captando interés científico es el compuesto por Renio y Boro debido a sus propiedades particulares y posibles aplicaciones. El Boro cristalino es un material muy

duro, con punto de fusión superior a 2000 °C y es utilizado en la producción de detergentes, de vidrio, en aleaciones metálicas, fundentes y fertilizantes químicos [14]. Adicionalmente algunos compuestos a base de Boro como el nitruro de Boro y boruros de metales pesados (Ru, Re y Os) presentan propiedades mecánicas comparables a las del diamante [15]. Por otro lado, el Renio es un material con una resistencia excepcional a altas temperaturas, lo que hace que pueda ser utilizado en aplicaciones que requieran altas temperaturas como incorporarlo en super aleaciones de Níquel, Molibdeno y Tungsteno [16]. Además, se reporta su aplicación en procesos de catálisis química, por ejemplo, en la producción de gasolina de alto octanaje [16], reactivos químicos, polímeros como el polipropileno [17] y en procesos de descontaminación de aire contaminado con monóxido de carbono [18].

Adicionalmente, el sistema de aleación Renio-Boro presenta tres fases de boruros diferentes, cada una con propiedades sobresalientes, como super-conductividad (Re_3B y Re_3B_7), ultra-incompresibilidad (Re_3B_7) y super-dureza (ReB_2) [19], [20]. Todas estas propiedades excepcionales han hecho que los investigadores se enfoquen en el estudio de aleaciones del sistema Renio-Boro. Históricamente las aleaciones de Renio y Boro han sido producidas mediante: método de fusión por arco eléctrico, método de fusión por zonas, método de zonas flotantes o por la técnica de sinterización por chispa de plasma [21].

En contraste, el *sputtering* es otro proceso atractivo de síntesis de aleaciones en forma de recubrimientos. Mediante este proceso se pueden sintetizar recubrimientos estequiométricos y no-estequiométricos, lo que resulta útil a la hora de encontrar compuestos de materiales nunca antes reportados. Por ejemplo, en el sistema Renio-Boro solo han sido reportadas las fases Re_3B , Re_3B_7 y ReB_2 , pero si las condiciones son propicias es posible que puedan formarse fases meta-estables [22]–[25] o sustancias mediante el contacto atmosférico y/o tratamientos térmicos, como es el caso del Re_2O_7 que es usado en procesos de catálisis y es formado a partir de Renio sólido a temperaturas de 350 °C en presencia de oxígeno [26]. El método de magnetrón *sputtering* no se ha empleado para el estudio de las aleaciones en forma de recubrimientos del sistema Renio-Boro, por lo cual en el presente trabajo se evaluaron los diferentes parámetros del proceso de pulverización catódica en la síntesis de recubrimientos a partir procesos entre blancos de Renio y Boro.

OBJETIVOS

Objetivo general

Identificar los parámetros de obtención de recubrimientos delgados a partir de blancos de Renio y Boro mediante PAPVD empleando la técnica de magnetrón *sputtering* y estudiar las características de los recubrimientos obtenidos que permitan identificar sus posibles aplicaciones.

Objetivos específicos

- Sintetizar películas delgadas a base de Renio y Boro mediante la técnica de magnetrón *sputtering* por co-deposición a partir de un blanco de Renio y dos de Boro, variando las distintas configuraciones de un magnetrón *sputtering* de 3 cañones que dispone de 2 fuentes de R.F. y una fuente DC pulsada.
- Caracterizar experimentalmente las propiedades morfológicas, químicas y estructurales de los recubrimientos elaborados.
- Identificar la influencia de los distintos parámetros de la técnica de magnetrón *sputtering* por co-deposición en las propiedades de los recubrimientos obtenidos.
- Identificar las potenciales aplicaciones de los recubrimientos obtenidos.
- Detectar las posibilidades y limitaciones operacionales de la cámara de PAPVD en la obtención de películas a base de Renio y Boro.

CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo presenta una revisión del estado del arte y el marco teórico necesario para la síntesis y caracterización de películas delgadas compuestas por Renio y Boro. Para ello se aborda la noción de estructura cristalina y fases encontradas en los materiales, se presentan métodos para la síntesis de películas delgadas haciendo énfasis en la pulverización catódica, además se habla de los antecedentes de los materiales a base de Renio y Boro.

I.1 Estructura interna de los materiales

La estructura y el ordenamiento atómico de los materiales depende de la fuerza de cohesión que une los átomos, iones, moléculas o conjuntos de moléculas de un cuerpo sólido, líquido o gaseoso; en los cuerpos sólidos la fuerza de estos enlaces es tan alta como para que se conserve una forma y volumen determinado, dando como resultado un ordenamiento regular que se denomina como estructura cristalina. En contraste, existen también otros cuerpos sólidos con ordenamientos irregulares (parecidos a los ordenamientos por enlaces débiles de los gases y líquidos) formando una estructura conocida como vítrea o amorfa [27].

El ordenamiento regular de los sólidos cristalinos se puede describir al representar los átomos en los puntos de intersección de una red tridimensional que se conoce como red espacial y puede describirse como un ordenamiento tridimensional infinito de puntos, donde cada punto tiene un entorno idéntico (la agrupación de puntos alrededor de un punto es la misma sin importar el punto de referencia que se escoja). Cada red espacial se puede describir al especificar la posición de los átomos en una celda unitaria repetitiva como se observa en la Figura 1, donde un grupo de átomos organizados en una posición determinada y asociados con puntos de la red constituye una base. La estructura cristalina es definida como la colección de redes espaciales y de bases. El tamaño y forma de una celda puede describirse por tres vectores de la red a , b y c , con origen en un vértice de la celda unitaria. Las longitudes axiales a , b y c y los ángulos α , β y γ son las constantes de la red de la celda unitaria [27].

El tipo de ordenamiento atómico en la estructura de los materiales da origen a la aparición de fases cristalinas y amorfas en ellos. Una fase se define como toda porción homogénea de la materia, con estructura física y química definida y diferenciada de otras fases presentes en el material. Es homogénea pues todos sus puntos poseen igual composición química y el mismo estado físico, y es diferenciada de otras fases cuando está separada por superficies llamadas interfaces, donde al otro lado de éstas, la estructura y las propiedades cambian sustancialmente. En los materiales, las diferentes fases pueden estar simplemente mezcladas o reunidas (hormigón o materiales compuestos), pero también pueden encontrarse formando lo que se denomina sistema, como en las aleaciones polifásicas como es el caso del acero [27].

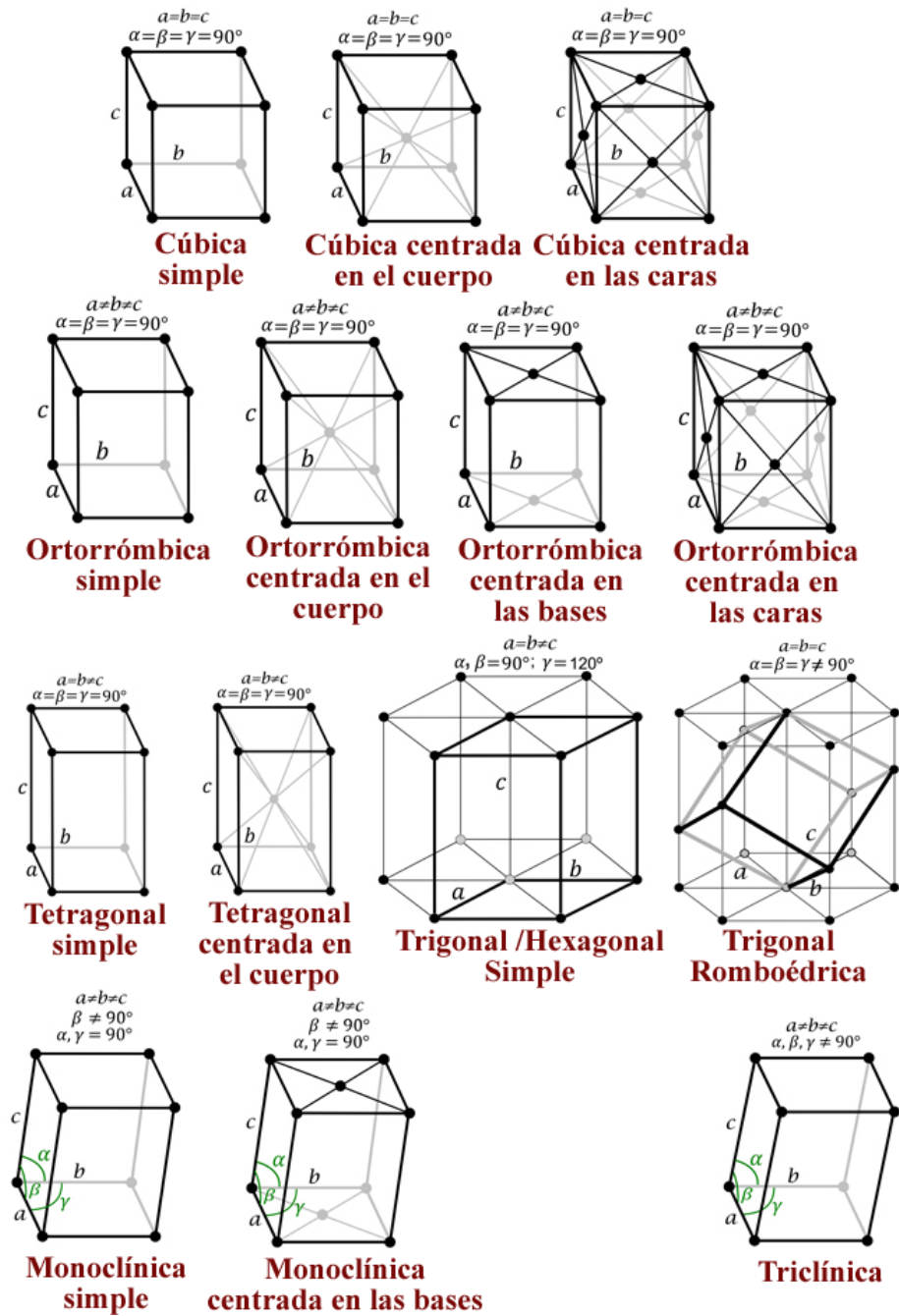


Figura 1. Tipos de sistemas cristalinos existentes en la naturaleza [28].

I.2 Películas delgadas y pulverización catódica

La inmensa mayoría de los dispositivos tecnológicos fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria electrónica, mecánica, óptica, energía, transporte, deporte, etc, requieren en algún momento de su construcción de la síntesis y el apilamiento sucesivo de pequeñas capas de materiales sólidos de espesores inferiores a un micrómetro (10^{-6} m), a las cuales se les denomina como películas delgadas o capas finas. Las películas delgadas por su extrema delgadez y fragilidad no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y de distintas propiedades físicas o químicas, a los que se les denomina “sustratos”. En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la primera y más simple es optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que éstas recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas, caso en el cual, se suele referir a las películas delgadas con el término “recubrimiento”; la segunda es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, el cual se comporta entonces como un mero soporte físico [29].

Uno de los métodos más utilizados en la producción de películas delgadas es la deposición física en fase vapor asistida por plasma (PAPVD por sus siglas en inglés), el cual es un proceso atómico en el que un material es vaporizado desde un estado sólido o líquido en la forma de átomos o moléculas y transportado en la forma de vapor a través del vacío o de un ambiente con gas a baja presión (o un plasma) hasta llegar a un sustrato, donde es condensado. Típicamente, los procesos de PAPVD son usados para depositar películas con espesor en el rango desde unos cuantos nanómetros hasta miles de nanómetros y, pueden ser aplicables para formar películas multicapas, depósitos de composiciones determinadas, depósitos muy gruesos y estructuras independientes [30].

Los procesos de PAPVD pueden ser utilizados para depositar películas de elementos y aleaciones, así como materiales compuestos usando procesos de deposición reactiva; en estos procesos, se forman compuestos por la reacción del material a ser depositado y el gas que está en el ambiente, tal como el Nitrógeno (una de las reacciones más comunes que se logra en estos procesos es la del Titanio con el Nitrógeno para formar TiN) o con un material que se intenta depositar al mismo tiempo (un ejemplo es el carburo de Titanio, TiC). Existen diversas configuraciones de los sistemas PAPVD para elaborar las películas delgadas, sin embargo, en términos generales las categorías principales se pueden reunir en: evaporación al vacío, baño de iones y pulverización catódica [30].

La pulverización catódica o *sputtering*, es un proceso no térmico de evaporación donde los átomos de la superficie de un material son expulsados físicamente por la transferencia de momento producida al hacer bombardear sobre un blanco partículas energéticas de tamaño atómico como se muestra en la Figura 2(a). Estas partículas usualmente son iones gaseosos acelerados desde un plasma, mientras que el material a ser pulverizado (blanco) puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto o una mezcla de varios elementos [30]. En la deposición por pulverización catódica, los átomos del blanco son re-condensados en la superficie de un sustrato, formando así un recubrimiento, el esquema de este sistema de deposición se ilustra en la Figura 2(b).

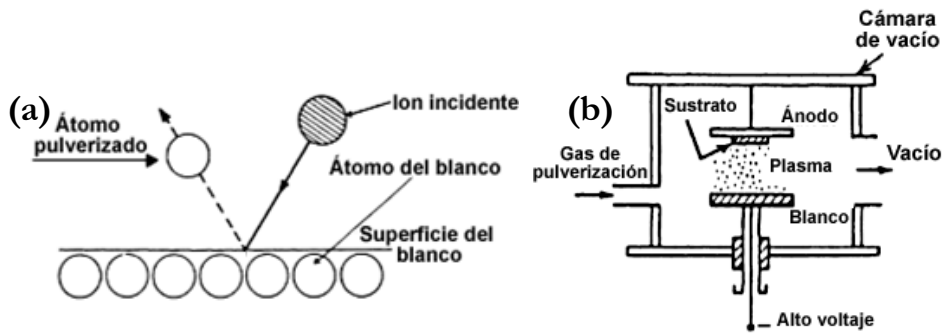


Figura 2. Pulverización catódica: (a) Esquema físico, (b) Sistema de deposición [31].

I.2.1 Tipos de deposición por pulverización catódica

En la literatura se encuentran diversos tipos de mecanismos para depositar recubrimientos por pulverización catódica dependiendo del tipo de fuente, cámara y fenómeno utilizado en la pulverización catódica. Los siguientes son los tipos de pulverización catódica más mencionados en la literatura:

Sputtering por diodo: Es la forma más simple de *sputtering*, en la que se usa una diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo para crear un plasma, el cual es utilizado para pulverizar la superficie del blanco (ubicado en el cátodo). El material es entonces transportado desde el blanco hacia un sustrato (ubicado en el ánodo) formando así un recubrimiento. Se pueden depositar así películas de metales puros o aleaciones usando descargas de gases nobles (típicamente Ar) con blancos metálicos [3].

Bias sputtering: La pulverización catódica por voltaje de polarización (*Bias*) es una variante del *sputtering* de diodo en la que los sustratos son bombardeados por iones durante la deposición, este mecanismo puede hacer que el material que no se halla unido bien sea re-pulverizado, se implanten iones de bajas energías en el recubrimiento, desorción de gases o produzca modificaciones en la morfología de los recubrimientos. La fuente para el *sputtering* no necesita ser un blanco de *sputtering* sino que puede ser tomada desde una fuente de evaporación, un gas reactivo con constituyentes condensados o una mezcla de gases reactivos con constituyentes condensados y otros gases que reaccionan con estos constituyentes condensados para formar compuestos [3].

Sputtering por haz de iones (ion-beam): En este tipo de pulverización catódica se utiliza un cañón de iones para desprender el material de los blancos, en este sentido el plasma no se genera en la cámara de deposición, sino que se produce en la fuente de los cañones de iones. Este tipo de *sputtering* es especialmente útil para controlar el área de deposición de los recubrimientos, pues permite de manera puntual depositar el material deseado, además no se entra en contacto con los elementos del plasma, lo que permite obtener una mayor pureza en los recubrimientos [3].

Sputtering DC: Esta técnica utiliza una fuente de corriente directa (DC por sus siglas en inglés) para la generación del plasma en la que se produce una diferencia de potencial entre un electrodo denominado como cátodo (donde está situado el blanco) y otro denominado ánodo (donde está situado el sustrato) y el cual la mayoría de las veces está bajo un potencial a tierra. Para establecer una descarga de diodo DC en el argón se necesita que la presión del gas sea mayor de 10 mTorr para una

región de generación de plasma de aproximadamente 1 cm de longitud. El límite de presión para realizar deposición es de 100 mTorr, a presiones mayores el material pulverizado es devuelto y dispersado hacia el electrodo, impidiendo la deposición. El cátodo (blanco) en la descarga de diodos DC debe ser un conductor eléctrico puesto que un material aislante produce el fenómeno del “ánodo desaparecido”, en el que se carga la superficie del blanco evitando la pulverización de la misma y “desapareciendo” así el ánodo, este fenómeno también ocurre cuando el blanco es inicialmente un conductor pero desarrolla una capa no conductora debido a reacciones con los gases en el plasma, lo cual produce arcos eléctricos y disminuye la velocidad de pulverización. Una ventaja del *sputtering* DC es que el plasma puede establecerse uniformemente sobre un área grande alrededor del blanco, lo que produce unas altas velocidades de pulverización [32].

Sputtering AC: En la pulverización catódica de corriente alterna (AC por sus siglas en inglés) el potencial del blanco es revertido periódicamente, por lo general se usan frecuencias menores a 50 kHz produciendo movilidad de iones similar a la del *sputtering* DC. Aquí el sustrato, la cámara de deposición u otro blanco de *sputtering* pueden ser usados como contra-electrodos. En el AC *sputtering* asimétrico el sustrato es el contra-electrodo y el recubrimiento depositado es repulverizado periódicamente para mejorar la pureza del recubrimiento. El problema del “ánodo desaparecido” puede solucionarse usando AC magnetrón *sputtering* con frecuencias entre 50 y 100 kHz [32].

Sputtering RF: La pulverización catódica por radio frecuencia (RF) ocurre a frecuencias superiores a 50 kHz. En ésta, los iones no alcanzan suficiente movilidad como para establecer una descarga similar a la del *sputtering* DC y los electrones tienen suficiente energía como para causar colisiones ionizantes en el espacio entre los electrodos, lo que produce el plasma en el espacio entre los electrodos. Una de las mayores ventajas de usar *sputtering* RF es que se pueden utilizar blancos no conductores pues se aplica un potencial oscilante en el blanco, lo que hace que en cada medio ciclo se puedan acelerar los iones del plasma hacia la superficie con suficiente energía como para producir la pulverización catódica y en el otro medio ciclo, los electrones del plasma alcanzan la superficie impidiendo cualquier tipo de acumulación de carga. Las frecuencias RF usadas para la deposición por *sputtering* están en el rango de 0.5 y 30 MHz siendo 13.56 MHz la frecuencia más usada comercialmente. Una de las mayores desventajas de la pulverización catódica de materiales semiconductores o aislantes es que la mayoría de estos materiales tienen baja conductividad térmica, grandes coeficientes de expansión térmica y son usualmente materiales frágiles, y este tipo de propiedades son indeseables en un proceso como el RF *sputtering* donde la mayoría de la energía de bombardeo produce calor y se generan grandes gradientes de temperatura en el blanco, lo que puede producir su fractura [32].

Magnetron sputtering: Una de las configuraciones de pulverización catódica más usadas es el magnetrón *sputtering*, en la cual aplica un campo magnético cerca al blanco para concentrar los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizan posteriormente la pulverización del blanco, incrementando así las velocidades de deposición y de pulverización. La pulverización catódica con magnetrón es un método bastante exitoso en la producción de películas de alta calidad y pureza a una velocidad de deposición razonable, por lo que su uso comercial ha sido ampliamente extendido desde su desarrollo a mediados de la década de 1970 [32]. Gracias al campo magnético, los electrones usados para crear el plasma no bombardean los sustratos, sino que quedan

atrapados en trayectorias cicloidales cerca al blanco, de este modo no hay daño por radiación y temperatura hacia los substratos, lo que permite la utilización de substratos que son sensibles a la temperatura como los plásticos con mínimos efectos adversos [3]. Existen sistemas de pulverización catódica con magnetrón cilíndrico o plano como se muestran en la Figura 3.

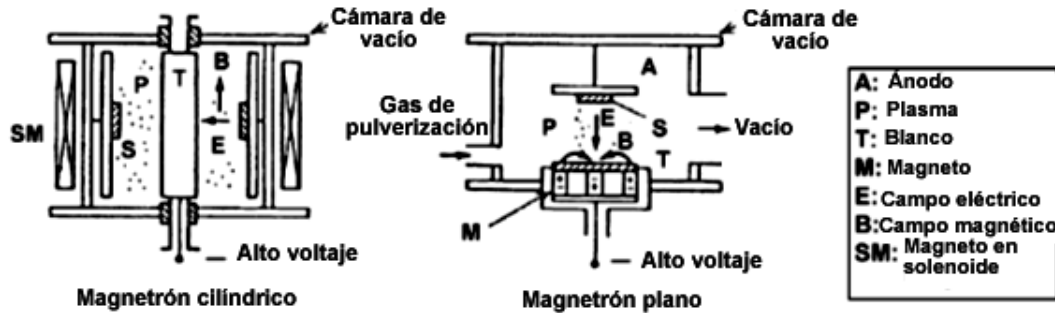


Figura 3. Sistemas de deposición por magnetrón *sputtering* [31].

Magnetron *sputtering* desbalanceado (unbalanced): Una desventaja de las configuraciones de magnetron *sputtering* es que el plasma está confinado a estar cerca al cátodo, lo cual aumenta la dificultad de que los gases del plasma puedan reaccionar con la superficie del sustrato y de las partículas recién depositadas, disminuyendo así la efectividad del *sputtering* reactivo. Esta desventaja puede ser superada al aplicar un voltaje de polarización RF (*bias*) en el cátodo, así como un potencial DC, sin embargo, esta solución no es efectiva para todos los materiales. Alternativamente se puede usar una configuración de magnetron desbalanceada en la que el campo magnético es tal que algunos de los electrones del plasma pueden escapar de la región del cátodo y pueden llegar a la superficie del sustrato. Una desventaja de este tipo de configuración es que se produce un flujo no uniforme de electrones que escapan del plasma, generando así una pulverización y deposición no uniforme [32].

Magnetron *sputtering* DC pulsado: La pulverización catódica con magnetron DC pulsado es una técnica en la que se utilizan pulsos de potencias en los blancos mediante una onda cuadrada de funcionamiento unipolar o dipolar que opera entre 50 y 250 kHz. Un “pulso” en este sentido es una descarga periódica del voltaje presente en la superficie de los blancos, siendo esta descarga lo suficientemente alta como para descargar la superficie del blanco, pero tan baja como para prevenir la pulverización de las paredes de la cámara y de la superficie del sustrato. Esta técnica también puede ser usada para deposiciones reactivas para blancos no conductores, además, en este tipo de deposición la frecuencia óptima, la duración y la magnitud relativa de los pulsos, dependen del tipo de material que se va a pulverizar; por ejemplo cuando se va a pulverizar un buen material dieléctrico como el Al_2O_3 , se debe de usar una frecuencia de alrededor de 50 kHz, pero para un material con una conductividad mayor como el TiN, es recomendable usar una frecuencia de 150 kHz debido a que la conducción de la superficie permite disipar con mayor rapidez la carga formada en la misma [32].

I.2.2 Variables del proceso de pulverización catódica

En los procesos por pulverización catódica existen muchos parámetros que se pueden controlar como: tamaño de los blancos, longitud entre blancos y substratos, presiones en la cámara de pulverización, flujo de gas de pulverización, temperaturas, tipos de substratos y blancos, etc. Sin embargo, los

parámetros que permiten encontrar grandes cambios en los recubrimientos son: presiones de la cámara de pulverización, potencias de los blancos, voltaje de polarización y cambios de temperatura tanto en el proceso de deposición como en los recubrimientos ya sintetizados.

a) Presión en la cámara de pulverización: Hay dos tipos de presiones que hay que tener en cuenta en un proceso de *sputtering*: la presión base y la presión de trabajo. La presión base es la presión a la cual se evacuan los gases del sistema antes de iniciar el proceso de recubrimiento y por lo tanto se toma como base cuando se le adicionan gases a la cámara de pulverización, mientras que la presión de trabajo es la presión final del proceso de *sputtering* después de haber adicionado los respectivos gases; ambas presiones pueden variar dependiendo de la cámara de *sputtering*, gases utilizados, blancos y sustratos. Por lo general, la presión base más usada en los procesos de *sputtering* es del orden de 10^{-5} Torr (lo que garantiza una muy pobre cantidad de partículas de aire en la cámara) y para la presión de trabajo entre 1 y 10 mTorr. La presión de trabajo es muy importante pues es la que al ser disminuida puede causar un incremento en la velocidad de deposición, debido a que [33]:

- Los átomos pulverizados que dejan el blanco van a estar expuestos a menos colisiones térmicas, lo que produce que un gran porcentaje de estos sigan su trayectoria hacia el sustrato sin dispersión, aumentando así la velocidad de deposición [33].
- Usando tanto potencias RF como DC, el voltaje aplicado al plasma en relación al blanco se incrementa, debido a la caída de presión del gas, aumentando así la energía de los iones que bombardean el blanco e incrementando la velocidad de pulverización [33].

b) Potencia: La potencia es una variable directamente proporcional a la velocidad de pulverización del blanco, al doblar la potencia se dobla aproximadamente la velocidad de pulverización, desafortunadamente, al aumentar la potencia de forma arbitraria se pueden producir muchos otros efectos que son adversos, pues toda la potencia aplicada al magnetrón se debe disipar en algún lugar del sistema. Se dice que aproximadamente el 75% de la energía disipada termina en calentamiento del sistema de enfriamiento del magnetrón. Es decir que el 75% de la potencia total utilizada en la cara frontal del blanco debe ser transferida a través del blanco hacia el sistema de enfriamiento, por esto; es crítico tener en cuenta la conductividad térmica del blanco, su coeficiente de expansión térmica, su resistencia mecánica y su punto de fusión [33].

c) Voltaje de polarización (*Bías*): En los procesos de pulverización se aplican voltajes de polarización para variar el flujo y la energía de las especies cargadas que se van a depositar. Esto se logra al aplicar campos eléctricos negativos DC o RF en la superficie de los sustratos. Con voltajes de los blancos entre -1000 y -3000 V se aplican típicamente voltajes de polarización de -50 y -300 V. La técnica de aplicación de voltajes de polarización ha sido efectiva en la modificación de un amplio rango de propiedades en los recubrimientos depositados, como aumento de la adhesión de los recubrimientos, aumento de densidad, reducción de resistividad eléctrica, cambios en la dureza y en esfuerzos residuales, etc [34].

d) Temperatura: La temperatura es un parámetro muy importante para la síntesis de recubrimientos por *sputtering*, ya que se trata de una de las variables responsables de cambiar la estructura de los recubrimientos mediante distintos fenómenos: desde el cambio de la velocidad y energía de los átomos que llegan a la superficie de un sustrato (ad-átomos), hasta la habilitación de procesos de difusión que

permiten crear una buena interfaz recubrimiento-sustrato [35]. Por lo general en los procesos de deposición por magnetrón *sputtering* se utilizan temperaturas en los sustratos entre 300°C y 600°C dependiendo del tipo de sustrato y recubrimiento con el que se trabaje [36]. La temperatura se puede suministrar durante el proceso de deposición o posteriormente mediante la realización de tratamientos térmicos, los cuales se usan en general para promover el transporte de masa (difusión) y así desaparecer los esfuerzos residuales y los defectos estructurales de los recubrimientos depositados. Para las películas delgadas se ha demostrado que la temperatura de alivio de estos esfuerzos está debajo de la temperatura de recocido del material en volumen. Los tratamientos térmicos pueden ser utilizados para inducir crecimiento de grano o cambios de fase, pero se debe tener cuidado en los cambios que pueden resultar al incrementar la temperatura, como es la aparición de esfuerzos residuales debido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de los recubrimientos y los sustratos, así como las modificaciones de fase que puedan surgir ya que al cambiar la fase del recubrimiento se inducen esfuerzos debido a cambios en su densidad, lo que puede provocar agrietamiento y hasta desprendimiento del recubrimiento [35].

I.2.3 Pulverización catódica reactiva:

La pulverización catódica es un proceso que sucede en la escala atómica, debido a que la mayoría de las partículas emitidas por un blanco, independientemente de que provengan de un cátodo elemental o de una aleación, son emitidos como átomos y no como moléculas o clústeres. Las reacciones químicas entre el blanco y el sustrato son raras, pero es completamente posible que un átomo que haya acabado de ser depositado reaccione químicamente con átomos de gas que estén en contacto con la superficie para formar una película compuesta. Un ejemplo de esto es la pulverización de Titanio en presencia de Nitrógeno, que, aunque es depositado como un metal, puede reaccionar rápidamente con el Nitrógeno del ambiente para formar un nitruro. Este proceso se conoce generalmente como pulverización catódica reactiva y es comúnmente utilizado en la deposición de óxidos y nitruros [36]. Existen 3 métodos para la deposición reactiva de compuestos [37]:

- **Deposición directa:** en ésta se utiliza un blanco de la aleación, óxido o nitruro como material de interés para su posterior deposición.
- **Co-deposición:** la co-deposición es un método en el que se utilizan blancos de distintos elementos y se depositan al mismo tiempo para depositar un compuesto o aleación de estos elementos.
- **Deposición reactiva con un metal:** La deposición reactiva utiliza un metal como blanco a depositar y un gas que reaccione fácilmente con el metal a depositar

Cada uno de estos tres métodos presenta ventajas y desventajas. Por ejemplo, la deposición reactiva con un metal es un método fácil y confiable para depositar nitruros y óxidos, pero tiende a presentar un riesgo de formar una capa de óxido o nitruro en la superficie de los blancos, lo que afecta negativamente las velocidades de deposición. Por otro lado los procesos de deposición directa y co-deposición permiten la deposición de compuestos complejos como PbTiO_3 , $\text{PLZT}[(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$, y superconductores de alta temperatura; pero también son mucho más complejos de controlar por la cantidad de fuentes y las diferentes propiedades de los elementos utilizados [37].

I.3 Modelo de crecimiento de películas por *sputtering*

Las películas delgadas producidas por pulverización catódica experimentan esencialmente 4 etapas: (1) condensación y nucleación, (2) crecimiento de los núcleos, (3) formación de una interfaz y (4) crecimiento del recubrimiento.

I.3.1 Condensación y nucleación

Un material se condensa cuando pasa de estar de su estado gaseoso a un estado sólido. En los procesos por pulverización catódica los átomos que llegan a la superficie de un sustrato se pueden comportar de tres formas: ser liberados inmediatamente de la superficie del sustrato luego de llegar a él, ser re- evaporados luego de un tiempo de residencia en el sustrato, condensarse en la superficie del sustrato. Si los átomos no reaccionan inmediatamente con la superficie, tendrán un grado de movilidad sobre la superficie antes de ser condensados, convirtiéndose en estos átomos móviles conocidos como “ad-átomos”. La re- evaporación de los átomos es un comportamiento que está en función de la energía de enlace entre los ad-átomos y la superficie, la temperatura de la superficie y el flujo de ad-átomos móviles. Por ejemplo, la deposición del Cadmio en acero no es posible a temperaturas superiores a 200°C, mientras que es posible lograr recubrimientos de Cadmio en acero a temperaturas inferiores [35].

La movilidad de un átomo en la superficie depende de tres factores: la energía de los átomos, las interacciones átomo-superficie y la temperatura de la superficie. La movilidad en la superficie puede variar debido a cambios en la estructura química o cristalográfica de la superficie. Los diferentes planos cristalográficos de una superficie tienen diferentes energías libres, lo que afecta la difusión en la superficie; por ejemplo, la movilidad de un ad-átomo es mayor en superficies con planos (111) que en planos (100) debido a que la energía libre de los planos (111) es menor que la energía de los planos (100), esto significa que para distintos planos cristalográficos la condensación de los ad-átomos será más o menos rápida [35].

Los ad-átomos se condensan en una superficie mediante pérdida de energía, por reacciones químicas con los átomos superficiales del sustrato, buscando sitios preferenciales de nucleación (defectos de red, escalones atómicos, impurezas, etc) y formando enlaces químicos. Los enlaces químicos pueden ser metálicos, iónicos o por atracciones electrostáticas (fuerzas de Van der Waals) debido a la polarización de átomos. Si la interacción átomo-átomo es fuerte, la movilidad en la superficie es baja y cada átomo superficial puede actuar como un sitio de nucleación. Si el enlace químico resultante entre el átomo condensado y la superficie es fuerte, se dice que el átomo es quimiabsorbido. En algunos casos el átomo quimiabsorbido desplaza los átomos superficiales, dando cabida a una estructura “pseudomórfica” [35].

Si la interacción ad-átomo/superficie es débil, el ad-átomo tendrá alta movilidad en la superficie y se condensará en sitios de nucleación preferenciales donde se puedan formar enlaces más fuertes debido a un cambio en la química de la superficie o debido a un incremento en el número de coordinación. Los sitios de nucleación preferencial pueden ser: discontinuidades superficiales de morfología como escalones o ralladuras, defectos de red en la superficie como defectos de punto o límites de grano, inclusiones, sitios cargados en superficies aislantes, o áreas superficiales con diferente orientación

cristalográfica o estructura química. Otra forma de cambiar la interacción ad-átomo/superficie es cambiando la velocidad de llegada de los ad-átomos a la superficie, esto es debido a que los ad-átomos móviles de la superficie pueden nuclearse por colisiones con otras especies móviles de la superficie, formando así un núcleo estable. Por ejemplo, en la deposición de Plata en Plomo se ha encontrado que a velocidades de deposición de 0.1nm/min la plata es completamente re- evaporada, mientras que a 10 nm/min los átomos son completamente condensados [35].

I.3.2 Crecimiento de los núcleos

Se han identificado tres tipos de mecanismos de crecimiento dependiendo de la naturaleza de la interacción entre los átomos depositados y el material de la superficie [35]:

- Mecanismo Van der Merwe que corresponde al crecimiento por monocapas.
- Mecanismo Volmer-Weber que corresponde al crecimiento tridimensional de núcleos.
- Mecanismo Stranski-Krastanov (S-K) en el que se da la formación de una estructura deformada o pseudomórfica, seguido por nucleación de clústeres en dicha capa alterada. La nucleación S-K es común en deposiciones metal-metal a bajas temperaturas donde la movilidad de los átomos con la superficie es baja. Las condiciones para estos tipos de crecimiento son generalmente descritas en términos de la termodinámica o consideraciones de la energía de superficies. A menudo la absorción de átomos es acompañada por deformaciones en la red cristalina de la superficie, reconstrucción de la superficie o por relajación de la red cristalina de la superficie, esto hace que se cambie el espaciamiento entre átomos o la estructura cristalográfica de la superficie, produciendo una estructura pseudomórfica [35].

Un núcleo que crece en la superficie puede crecer de dos formas: normal a la superficie (crecimiento des-humectante) o paralelo a la superficie (crecimiento humectante). Entre más grande es la densidad de núcleos y entre más núcleos crezcan paralelos a la superficie, menor será la cantidad de material necesario para formar una película continua. El crecimiento y coalescencia de los núcleos puede dejar huecos o discontinuidades estructurales en la superficie, particularmente si no existe alguna interacción química entre los núcleos y el material del sustrato, esto lleva a que ocurra un crecimiento perpendicular a la superficie. En los casos donde hay muy poca interacción química entre los átomos nucleantes y el sustrato, los núcleos pueden crecer juntos formando islas continuas. Antes de la coalescencia, los núcleos pueden tener un comportamiento de tipo líquido, lo que les permite rotar y alinearse cristalográficamente unos con otros, dando así un crecimiento orientado [35].

La aglomeración de los núcleos ocurre cuando la temperatura de los núcleos es lo suficientemente alta como para permitir la difusión y una reorganización de los núcleos de tal forma que permitan la formación de pequeñas “montañas”, minimizando así el área superficial. Cuando hay una interacción fuerte entre los ad-átomos y el sustrato, pero hay poca difusión, la orientación cristalina del material depositado podrá ser influenciada por la orientación cristalográfica del sustrato, produciendo una orientación preferencial de la estructura cristalina, este tipo de crecimiento se conoce como crecimiento epitaxial. El desajuste que hay entre los núcleos y el sustrato en la interface puede ser acomodado por deformación en la red o por la formación de redes de dislocaciones. Gracias a este fenómeno y bajo condiciones apropiadas, se puede formar un recubrimiento epitaxial monocristalino, siendo este el

objetivo primordial en la epitaxia de haces moleculares (MBE) y en la deposición química en fase vapor (CVD) [35].

I.3.3 Formación de la interfaz

Los materiales al ser depositados pueden difundirse y reaccionar con el material del sustrato en una región que se conoce con el nombre de interfaz, y el material que la compone se conoce como material de interface. El tipo y la cantidad del material de interface se puede modificar mediante los procesos de deposición o por tratamientos después de la deposición. Las interfaces se pueden clasificar en:

- **Abruptas:** Esta interface se caracteriza por un cambio abrupto entre el material del sustrato y del recubrimiento en una distancia de orden atómico (2.5 \AA), produciendo un cambio abrupto en las propiedades del material. Este tipo de interface se produce al tener enlaces químicos débiles entre el sustrato y el recubrimiento, baja temperatura, contaminaciones en la superficie o insolubilidad entre los materiales del sustrato y el recubrimiento [35].
- **Por difusión:** Se caracteriza por un cambio gradual de la composición de los materiales del sustrato y recubrimiento, sin la formación de algún compuesto. Esta interface se forma cuando hay solubilidad entre los materiales del sustrato y el recubrimiento, y la temperatura y el tiempo son lo suficientemente grandes para permitir el proceso de difusión [35].
- **Compuestas:** Esta se presenta cuando hay difusión entre los materiales del sustrato y del recubrimiento, donde además de la formación de un compuesto nuevo en la interface, éstos son frágiles e introducen esfuerzos residuales debido al cambio volumétrico que ocurre en la formación del nuevo compuesto. Este tipo de interfaces dan lugar a buena adhesión del recubrimiento, pero si llegan a ser de gran tamaño dan lugar a la formación de porosidades y de grietas, reduciendo la adhesión [35].
- **Pseudo-difusión:** Ocurre cuando se depositan dos o más recubrimientos al mismo tiempo para mejorar sus propiedades y la adhesión. Un ejemplo se da en la deposición de Ti-Cu en la que se puede empezar a depositar el Titanio pero antes de terminar se empieza con la deposición del Cobre, lográndose así una mezcla entre el Cobre y el Titanio antes de depositar el Cobre por sí solo, formándose una interface fuerte e incrementando la adhesión [35].

I.3.4 Crecimiento de los recubrimientos

Los recubrimientos crecen por la nucleación continua de los átomos que son depositados encima del material previamente depositado. El crecimiento de los recubrimientos, así como el tipo de nucleación, determina muchas propiedades de los recubrimientos tales como: densidad del recubrimiento, área superficial, morfología superficial y tamaño de grano. La morfología superficial puede variar desde ser muy lisa como la de un espejo, o muy rugosa como se encuentra en muchos materiales sinterizados. Generalmente, a medida que el recubrimiento crece, la rugosidad superficial aumenta debido a que algunos núcleos o algunos planos cristalinos crecen más rápido que otros. La rugosidad puede ser no uniforme sobre la superficie o pueden haber áreas locales de rugosidad debido a rayas, inclusiones, etc, lo que lleva a la variación de las propiedades de los recubrimientos en estas áreas [35].

En general las tres variables que afectan el crecimiento del recubrimiento son: temperatura, presión y tipo de sustrato. Los sustratos son los responsables, en general, de la estructura del recubrimiento depositado debido a que son los que más alteran la movilidad de los ad-átomos por su acabado

superficial. Dependiendo de la rugosidad de los sustratos se afecta de un modo u otro el crecimiento del recubrimiento: si la rugosidad es alta los picos del sustrato recibirán a los ad-átomos desde todas las direcciones, y si la movilidad de los ad-átomos es baja, crecerán más rápido los picos que los valles de los sustratos. Esto se corrige con un sustrato pulido con acabado espejo, donde la distancia entre los picos y los valles sea pequeña [35].

En la Figura 4 se ilustra el tipo de estructura que pueden tener los recubrimientos depositados dependiendo de la temperatura y de la presión de Argón. Como se puede observar mientras mayor es la temperatura del sustrato (cerca al punto de fusión del recubrimiento), el recubrimiento tiende a desarrollar estructuras con tamaño de grano grande y de forma columnar, mientras que a medida que baja la temperatura, la estructura se convierte en una estructura con granos más densos y pequeños, y si se utiliza una temperatura muy baja, los ad-átomos no tienen movilidad conduciendo a formar estructuras porosas. En general el aumento en presión va en detrimento de la estructura del material, debido a que llega menos cantidad de átomos a la superficie por los choques que ocurren entre los átomos a depositar y los átomos de Argón, reduciendo en consecuencia la movilidad de los ad-átomos [35].

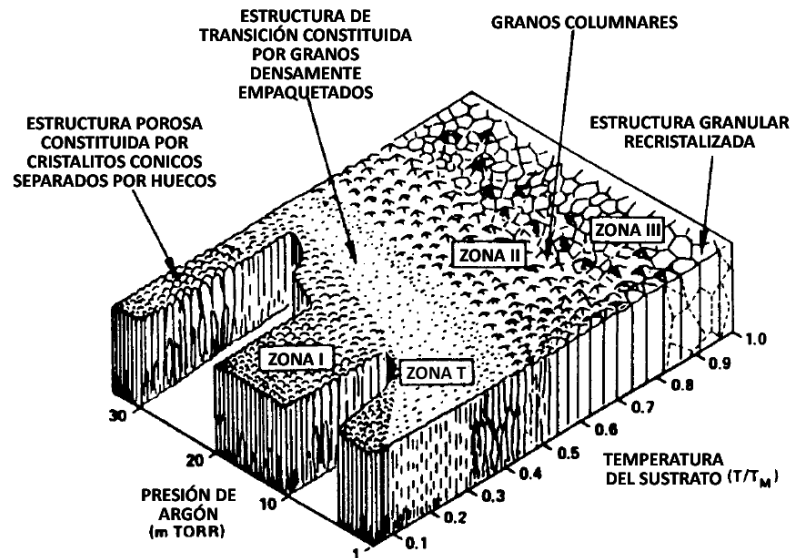


Figura 4. Esquema del desarrollo estructural de materiales depositados por *sputtering* [35].

I.4 Antecedentes investigativos

El Renio y el Boro son dos elementos que han llamado mucho la atención a los investigadores en los últimos años debido a sus particulares propiedades y posibles aplicaciones. El Boro es uno de los elementos más estudiados por los científicos pues cuando se presenta en forma de tetraborato de Sodio o Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) permite su aplicación para detergentes hasta como fundente en la industria metalúrgica; además gracias a sus reacciones con el Nitrógeno permite crear nitruro de Boro, un material con propiedades similares al diamante. Según SCOPUS se han realizado 43,344 publicaciones indexadas sobre materiales a base de Boro hasta el 2016 como se ilustra en la Figura 5, en la que se muestra la dinámica científica de estos artículos y se observa que, aunque el boro es un elemento muy estudiado, su tendencia de estudio sigue siendo de carácter creciente.

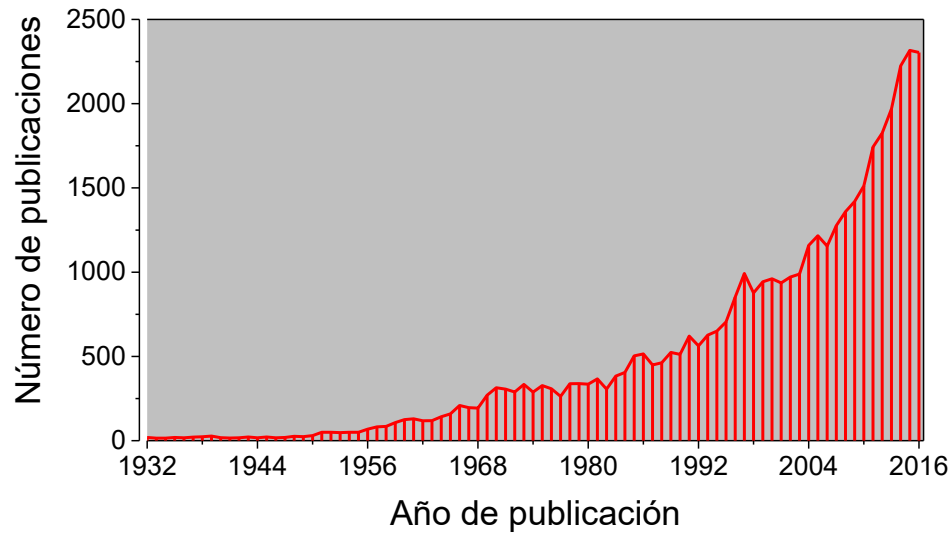


Figura 5. Dinámica científica de las publicaciones realizadas sobre materiales a base de Boro, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS.

El Renio por otro lado es considerado como un metal refractario debido a sus propiedades (resistencia a alta temperatura y baja conductividad), lo que hace que el Renio sea utilizado en aplicaciones que requieran altas temperaturas en super aleaciones de Níquel, Molibdeno y Tungsteno. Según SCOPUS se han realizado 7,861 publicaciones indexadas sobre materiales a base de Renio hasta el 2016. La Figura 6 muestra la dinámica científica de dichos artículos, donde se puede observar una tendencia creciente de investigación sobre este tipo de materiales, sin embargo, esta tendencia no es tan pronunciada como a la observada en la Figura 5; además el número de publicaciones por año es mucho menor, probablemente debido a la dificultad de acceso del Renio por tratarse de uno de los materiales menos abundantes de la corteza terrestre.

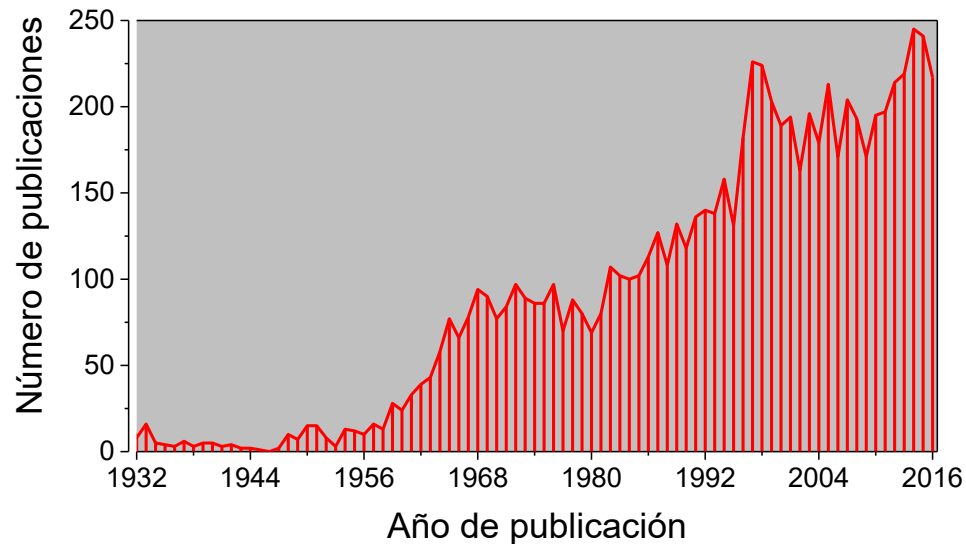


Figura 6. Dinámica científica de las publicaciones realizadas sobre materiales a base de Renio, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS.

I.4.1 Renio

El Renio fue predicho por Mendeleev en 1860 y fue descubierto en Alemania por Walter Noddack, Ida Tacke y Otto Berg en 1925. El Renio es un sólido (metal de color plateado-gris) en condiciones ambientales, tiene un punto de fusión de 3459K y un punto de ebullición de 5869K [38], lo que lo convierte en el elemento con más alto punto de fusión después del Carbono y Tungsteno. Su densidad es excedida solo por Osmio, Iridio y Platino, además el Renio tiene el más alto módulo de Young y resistencia a la tracción entre los metales refractarios, siendo este el único elemento que no forma carburos entre este tipo de metales. El Renio exhibe mayor resistividad que el Tungsteno, esto asociado a con su baja presión de vapor lo convierte en el material perfecto para aplicaciones de filamentos [39].

Extraer Renio de la tierra no es tarea fácil. En la corteza terrestre el Renio representa alrededor de 1 parte por billón, haciendo de éste uno de los materiales menos abundantes de la corteza terrestre, además, el Renio no se presenta como mineral, sino que se encuentra usualmente como sustituto del Molibdeno en la Molibdenita [16]. Se ha reportado que el Renio puede reaccionar con Boro, Bromo, Cloro, Flúor, Hidrógeno, Yodo, Oxígeno, Azufre y Selenio para formar los siguientes compuestos: ReB_2 , ReB_3 , Re_3B_7 , ReBr_4 , ReBr_5 , ReCl_3 , ReCl_5 , ReCl_6 , ReF_4 , ReF_5 , ReF_6 , ReF_7 , ReI_3 , ReI_4 , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_3 , Re_2O_7 , ReS_2 , Re_2S_7 , y ReSe_2 [38].

El Renio tiene dos mercados principales basados parcialmente en su extremo alto punto de fusión: alrededor del 70% del consumo de Renio va hacia super-aleaciones con Níquel para motores de turbinas a alta temperatura, y la mayoría del resto es usado como catalizador en la producción de gasolina de alto octanaje libre de plomo. Pequeñas cantidades van hacia aleaciones de Tungsteno y Molibdeno que son usadas como elementos de calentamiento, termocuplas y dispositivos térmicos similares [16]. Las aleaciones de Renio son utilizadas además en: reactores nucleares, semiconductores, termocuplas, giroscopios, componentes electrónicos, partes para cohetes, contactos eléctricos, convertidores termoiónicos y varias partes para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura. Las aleaciones de Renio-Tungsteno, aplicadas por deposición química en fase vapor, son usadas para recubrir la superficie de superficies de molibdeno en la manufactura de tubos de rayos X, siendo los filamentos para espectrómetros de masas una de las mayores aplicaciones del Renio. [39]

I.4.2 Boro

El Boro fue descubierto e individualizado por primera vez en 1808 por Joseph-Louis Gay-Lussac y Louis-Jacques Thenard en Francia e independientemente por Sir Humphry Davy en Inglaterra. De hecho, ninguno de los estudios produjo Boro puro, pues es casi imposible de obtener por su alto punto de fusión (3400 K) pero eventualmente, Weintraub en los Estados Unidos produjo Boro totalmente puro al mezclar cloruro de Boro e Hidrógeno. Aunque el Boro tiene un pequeño peso atómico, en el universo el Boro es mucho más escaso que el Hidrógeno, Helio y Carbono. La concentración del Boro en la superficie terrestre es de 1 ppm, en la litosfera se puede encontrar 10 ppm y en el agua salada se encuentra 4.5 ppm. Se conoce un vasto número de compuestos orgánicos con enlaces B-O; además el boro puede estar rodeado por innumerables combinaciones de grupos funcionales tanto en redes abiertas o cíclicas, incluyendo los grupos acitoxi (RCOO^-), peroxo (ROO^-), halógeno (Xe) e hidrido [14].

El Boro elemental es un metaloide imposible de encontrar en la corteza terrestre sin estar en combinación con otros materiales, sin embargo, se han podido encontrar pequeñas cantidades de este elemento individualizado en meteoritos. El Boro es similar al Carbono en su capacidad para formar redes moleculares estables. Incluso el Boro amorfo contiene una estructura regular en forma de icosaedros, los cuales sin embargo son enlazados entre sí de forma aleatoria [40], [41]. El Boro cristalino es un material muy duro, con punto de fusión superior a 2000 °C y se encuentra por lo general en 4 diferentes tipos de fases cristalinas: α -romboédrica, β -romboédrica, γ -ortorrómbica y β -tetragonal; la fase α -tetragonal también existe, pero es muy difícil de sintetizar sin producir una contaminación significativa. La fase γ -ortorrómbica es producida al comprimir el Boro a presiones de 12-20 GPa a una temperatura entre 1500-1800 °C, la fase β -tetragonal se produce a presiones similares, pero a temperaturas de 1800-2200 °C, y las fases α -romboédrica y β -romboédrica se pueden obtener a condiciones ambientales, siendo la fase β la más estable [42]–[44]. Por otro lado, al comprimir el Boro a presiones superiores a 160 GPa, se produce una fase de Boro con una estructura cristalina desconocida hasta ahora la cual permite que el Boro sea utilizado como superconductor a temperaturas entre 6 y 12 K [45].

Los compuestos a base de Boro han sido utilizados desde los inicios de la civilización. Los babilonios importaban Bórax hace más de 4000 años para usarlo como fundente en el trabajo del oro. Los egipcios lo utilizaban para la momificación y en aplicaciones metalúrgicas. Sin embargo, el Bórax solo se empezó a utilizar por los trabajadores de oro en Europa desde el siglo 20. En la actualidad, los compuestos de Boro son ampliamente usados en la industria y la agricultura. La producción de vidrio y detergentes son los usos principales del Boro. Otros usos incluyen: en aleaciones metálicas, fundentes y fertilizantes químicos [14].

I.4.3 Estabilidad del Renio y Boro

El Renio se transforma a óxido de (VII) Renio o ácido rénico hidratado en presencia de oxígeno a temperaturas de 400 °C, donde los óxidos de Renio por encima de esta temperatura pasan de su estado sólido a uno gaseoso sin pasar por su fase líquida. Por este motivo el Renio debe ser procesado térmicamente en una atmósfera inerte. Para ello el Renio es calentado en alto vacío (10^{-5} torr) o en presencia de Hidrógeno, Nitrógeno o Argón, pues no reacciona con estos elementos. Por otro lado, el Renio se disuelve rápidamente en Aluminio, Molibdeno, Tungsteno, Hierro, Níquel y Cobalto fundidos, además se disuelve fácilmente en ácido nítrico, peróxido de Hidrógeno y en agentes oxidantes similares, sin embargo, es resistente al ácido clorhídrico [46].

La naturaleza química del Boro es influenciada principalmente por su pequeño tamaño (radio atómico covalente de 0.8-1.01 Å) y su alta energía de ionización (344.2 kJ/mol). El Boro además presenta una alta afinidad con el Oxígeno, siendo esta la base de la gran cantidad de estudios encontrados en la literatura sobre Boratos. Las propiedades químicas del Boro dependen también de su morfología y tamaño de partícula. El Boro amorfo de tamaño micrométrico reacciona fácilmente y algunas veces muy intensamente, mientras que su forma cristalina es muy inerte químicamente resistiendo incluso a los ataques de ácidos fluorhídricos y clorhídricos [47].

I.4.4 Sistema de aleación Renio-Boro

La aleación Renio-Boro fue reportada por primera vez en 1931 por Vou C. Agte et al. [48]. Esta aleación está compuesta por las fases meta-estables ReB_2 , Re_3B y Re_7B_3 . La Figura 7 muestra el diagrama de fases del sistema Renio-Boro [49], donde se observan los diferentes porcentajes atómicos requeridos para formar ReB_2 , Re_3B y Re_7B_3 . En la síntesis convencional es muy difícil de sintetizar un compuesto completamente estequiométrico, y el exceso de Boro es usualmente requerido para asegurar la formación de cualquiera de las 3 fases citadas debido a la pérdida de este elemento durante la síntesis [50].

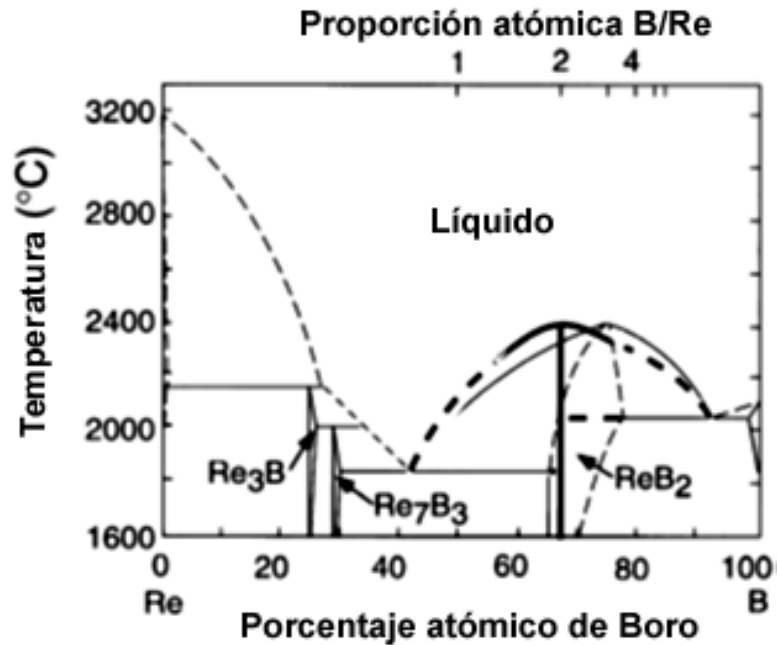


Figura 7. Diagrama de fase del sistema Renio-Boro [49].

Aunque la aleación Renio-Boro fue descubierta en el año 1931, no fue sino hasta 1960 que se descubrieron las fases Re_3B y Re_7B_3 por Aronsson et al. [51] y en 1962 se descubrió la fase Diboruro de Renio (ReB_2) por La Placa et al. [52]. Desde entonces, esta aleación no tuvo grandes avances en su investigación, debido a su dificultad de síntesis y al alto costo del Renio. No fue sino hasta el 2007 cuando Chung et al [53] sintetizaron el ReB_2 a presión atmosférica, identificando que el diboruro de Renio es un material super-duro y ultra-incompresible que se empezó a investigar con gran interés este tipo de aleación, en especial la fase ReB_2 .

En contraste, las otras dos fases binarias que han sido observadas en el sistema Renio-Boro (Re_3B y Re_7B_3) han atraído menos atención [51], [54]. Kawano et al. [20] reportaron la superconductividad del Re_7B_3 ($T_c = 3.3 \text{ K}$) y del Re_3B ($T_c = 4.8 \text{ K}$), mientras Takaginawa et al. [55] reportaron las propiedades magnéticas del Re_3B . La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas más importantes para las 3 diferentes fases metaestables del sistema Renio-Boro estudiadas por Juárez-Arellano et. Al. Como se puede observar, la fase ReB_2 es la fase con mayor dureza, mientras la fase de mayor incompresibilidad es la fase Re_7B_3 [19].

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las 3 diferentes fases del sistema Re-B: módulo Bulk (B), dureza Vickers (HV) y módulo de cizallamiento (Y) [19].

| Fase | B [GPa] | HV[GPa] | Y [GPa] |
|--------------------------------|----------|---------|---------|
| ReB ₂ | 360 ± 18 | 44.7 | 599 |
| Re ₃ B | 320 ± 15 | 25.5 | 481 |
| Re ₇ B ₃ | 438 ± 16 | 24.1 | 466 |

Cabe mencionar que a pesar de que actualmente el diboruro de Renio es considerado un material super-duro y ultra-incompresible, se han realizado numerosas discusiones respecto a su dureza verdadera [53]. Varios reportes [56]–[58] sugieren que la dureza de ReB₂ fue sobreestimada en el 2007, puesto que fue medida en la región donde existe el efecto del tamaño de indentación (ISE: indentation size effect) y de acuerdo con estos estudios el valor de la dureza para ReB₂ cae mucho más abajo del rango de 40 GPa, con lo cual no se puede justificar la super dureza del ReB₂. Sin embargo, varios artículos [57], [59]–[64] reportan alta dureza e incompresibilidad del ReB₂ en donde el efecto del tamaño de indentación no existe, además Levine et. al en el 2010 [60] evidencia que las propiedades mecánicas medidas dependen en gran medida de la composición, estequiometría y morfología de los granos de ReB₂. En particular, la presencia de exceso de Boro amorfo en los límites de grano de ReB₂ con una relación estequiométrica de 1:2.5 Re-B fue responsable de las bajas durezas y módulos de Young, en las investigaciones anteriores [60].

La aleación de Renio-Boro ha sido tradicionalmente sintetizada por sinterizado de polvos de Renio y Boro bajo presión y temperatura en un ambiente controlado [51], [52], sin embargo se han reportado varios tipos de síntesis [49], [52], [53], [57], [58], [60]–[62], [65]–[70] para el diboruro de Renio. Actualmente el ReB₂ es típicamente producido por dos rutas principales de síntesis: rutas químicas y procesos reactivos. Por rutas químicas se ha logrado obtener ReB₂ a partir de polvos de tricloruro de Renio (ReCl₃) y diboruro de Magnesio (MgB₂), mediante metátesis de reacción en estado sólido a 1000 °C por 3-5 días en vacío para prevenir la formación de tetraóxido de Renio [53]. Por procesos reactivos se ha logrado producir ReB₂ mediante: i) método de fusión por arco eléctrico [53], ii) método de fusión por zonas [49], iii) método de zonas flotantes [49], iv) por la técnica de sinterización por chispa de plasma [68], y v) por la técnica de activación mecánica (métodos mecano-químicos) [21].

I.4.5 Películas delgadas a base de Renio y Boro

En la literatura solo se encuentran 3 estudios de películas delgadas a base del sistema Renio-Boro:

- En el 2008 Latini et al. depositaron películas delgadas de ReB₂ a partir de un blanco de este material utilizando la técnica deposición por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) obteniendo una dureza de 52 GPa sobre sustratos de óxido de silicio (SiO₂) [62].
- En el 2011 LIU et al. depositaron películas delgadas de ReB₂ y TaN por el método de magnetron *sputtering* sobre sustratos de alúmina (Al₂O₃) utilizando blancos de ReB₂ y TaN, encontrando una dureza de 28.8 GPa y un módulo de Young de 345.9 GPa para los recubrimientos obtenidos [64].

- En el 2015 Chrzanowska et al. depositaron películas de ReB_2 , utilizando la técnica de deposición por láser pulsado y un blanco de ReB_2 , reportando una dureza de 60 GPa y módulo de Young de 567 GPa sobre sustratos de silicio tipo p con dirección cristalográfica (100) [63].

Tanto en PLD como en magnetrón *sputtering* se estudió el sistema Renio-Boro partiendo de un blanco sintetizado de ReB_2 , es decir, la deposición ha sido netamente directa. Sin embargo la técnica de magnetrón *sputtering* sirve además para el estudio de aleaciones partiendo de dos o más blancos diferentes y gases que sirven como fuente de elementos químicos para el compuesto que se desea crear [37]. Aunque no se ha estudiado el sistema Renio-Boro por medio de co-deposición en magnetrón *sputtering*, sí se han sintetizado recubrimientos de otros compuestos a base de Renio y Boro por esta técnica. El Renio ha sido depositado en reacción con el Oxígeno y el Nitrógeno para formar ReN_2 [71] y ReO_3 [72], [73]. El Boro ha sido depositado conjuntamente con otros materiales para sintetizar recubrimientos como: B-C [74], B-O [75], B-C-N [76], Ti-B-C [77], Al-Mg-B [78]–[80], B-C-N-H [81], [82], Zr-W-B-N [83], etc. La Tabla 2 muestra los parámetros usados para la deposición de los recubrimientos más relevantes de Renio y Boro, usándose la técnica de magnetrón *sputtering* reactivo.

Tabla 2. Parámetros usados en la deposición de Renio y Boro encontrados en la literatura (NR =No reportado).

| Blanco | Recubrimiento | P_{base} [Pa] | P_{trabajo} [Pa] | Densidad de potencia [W/cm ²] | Bias [V] | Temperatura sustrato [°C] | Sustrato utilizado |
|--------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|--|-------------|---------------------------|--------------------|
| Renio | ReO_3 [72] | 5.3×10^{-5} | 1.30 | 2,5 | 0 | Amb* | Si (100) |
| | ReO_3 [73] | 4×10^{-5} | 4.00 | NR* | 0 | Amb* | vidrio |
| | (Ti,Re)N [71] | NR* | 1.50 | NR* | 0 | 300-350 | acero |
| Boro | B-C [74] | 1.0×10^{-4} | 0.18 | 2 | -60 | 200 | acero |
| | B-O [75] | NR* | 0.50 | NR* | -60 | 500 | KCl |
| | $\text{PH}_3\text{-B}$ [84] | 2.7×10^{-4} | 1.40 | NR* | 0 | 450 | Si (100) |
| | B-C-N [76] | 3.0×10^{-3} | 0.50 | 4.4 | -200 | Amb* | Si (100) |
| | Ti-B-C [77] | 1.0×10^{-4} | 0.20 | 2 | -60 | 200 | acero |
| | Al-Mg-B [78] | 1×10^{-5} | 0.40 | NR* | -60 | 200 | Si (100) |
| | Al-Mg-B [79] | 7.0×10^{-4} | 0.50 | 9 | 0 | 300 | Si (100) |
| | Al-Mg-B [80] | $7,0 \times 10^{-4}$ | 0.3-1.5 | NR* | NR* | 600 | Si (100) |
| | B-C-N-H [81] | 3.0×10^{-3} | 0.5-0.8 | 4.4 | -2000 | Amb* | Si (100) |
| | B-C-N-H [82] | 1.0×10^{-4} | 0.5-0.8 | 4.4 | -2000 | NR* | Si (100) |
| | Zr-W-B-N [83] | 0.5×10^{-3} | 0.67 | 7.5 | -100 | 200 | Si (100) |

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo describe los equipos y materiales necesarios para la deposición catódica de recubrimientos a base de Renio y Boro. Se muestra, además, la metodología utilizada para la síntesis de los recubrimientos, así como las caracterizaciones empleadas para analizar las diferentes propiedades de los recubrimientos sintetizados.

II.1 Pulverización catódica

Para la deposición de recubrimientos a partir de blancos de Renio y Boro se utilizó un equipo de deposición de alto vacío “INTERCOVAMEX H2”, el cual cuenta con dos magnetrones de fuentes R.F y un magnetrón con fuente D.C pulsada, cada una de las cuales puede llegar hasta los 150 W de potencia de trabajo. Este equipo cuenta además con una cámara de deposición que puede llegar a vacíos de 10^{-7} Torr. La Figura 8 muestra de manera esquemática el equipo de deposición.

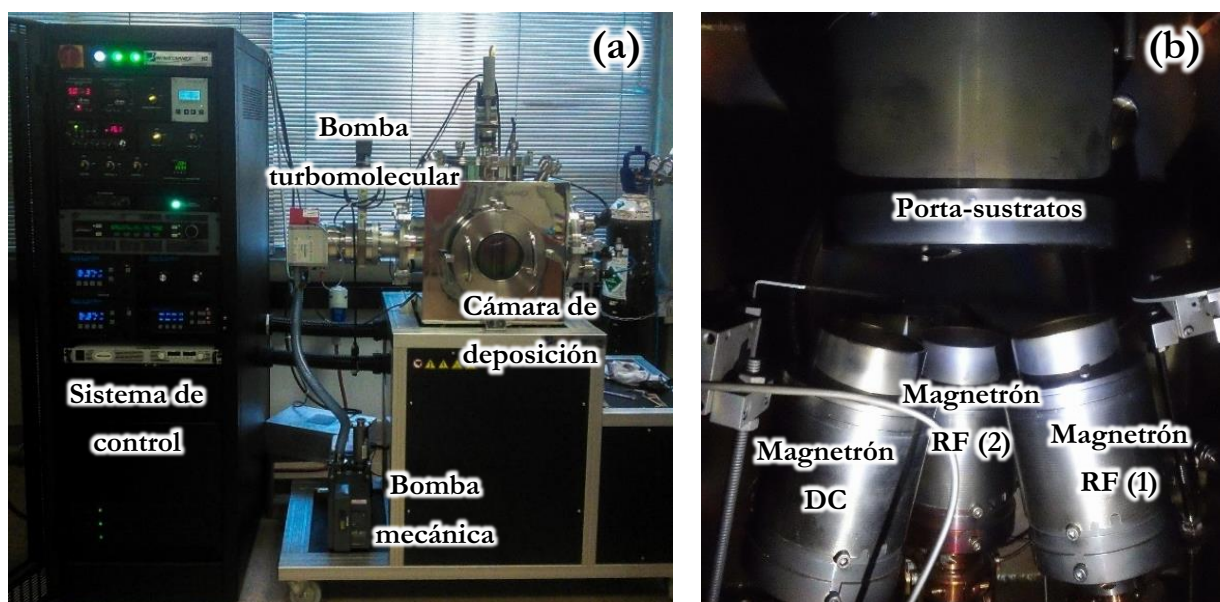


Figura 8. Equipo de deposición INTERCOVAMEX H2: (a) fotografía del equipo y sus partes, (b) interior de la cámara de deposición y sus componentes.

II.1.1 Sustratos

Como es bien sabido, la afinidad de los recubrimientos depositados aumenta en sustratos con una estructura cristalina similar al material depositado [35], por lo cual se sintetizan, en la Tabla 3, los parámetros de red y estructuras cristalinas de los materiales que la literatura reporta como sustratos para la deposición de recubrimientos a base de Boro y Renio, así como los compuestos que pueden formarse por estos dos elementos durante la deposición.

Tabla 3. Estructura cristalina de los sustratos encontrados en la literatura y de los materiales a depositar

| | Material | Estructura | Parámetros de Red | | | Referencia |
|--|--------------------------------|--------------------|-------------------|-------|-------|------------|
| | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | |
| Sustratos identificados en publicaciones de recubrimientos a base de Renio y Boro (Tabla 2) | Vidrio | Amorfa | -- | -- | -- | [85] |
| | Silicio | FCC | 5.43 | -- | -- | [86] |
| | SiO ₂ | hexagonal trigonal | 8.31 | -- | 5.21 | [87] |
| | Acero | BCC, FCC | 3.36 | -- | -- | [88] |
| | Al ₂ O ₃ | hexagonal trigonal | 4.76 | -- | 12.99 | [89] |
| Sustratos y capas compatibilizantes identificadas en publicaciones de recubrimientos | Titanio | hexagonal compacta | 2.95 | -- | 4.68 | [90] |
| | TiO ₂ | tetragonal | 4.58 | -- | 2.97 | [91] |
| | TiN | FCC | 4.23 | -- | -- | [92] |
| | FeC | FCC | 4.58 | -- | -- | [93] |
| | AlN | hexagonal compacta | 3.08 | -- | 4.95 | [94] |
| | Aluminio | FCC | 4.09 | -- | -- | [95] |
| | Níquel | FCC | 3.52 | -- | -- | [96] |
| Estructuras posibles de los recubrimientos depositados | Renio | hexagonal compacta | 2.76 | -- | 4.46 | [97] |
| | Boro | α-tetragonal | 8.74 | -- | 5.07 | [88] |
| | | β-tetragonal | 10.14 | -- | 14.17 | [88] |
| | | α-ortorrómbica | 4.92 | -- | 12.59 | [98] |
| | | β- ortorrómbica | 10.93 | -- | 23.79 | [99] |
| | ReB ₂ | hexagonal compacta | 2.90 | -- | 7.48 | [100] |
| | ReB ₃ | hexagonal compacta | 2.90 | -- | 7.48 | [101] |
| | Re ₇ B ₃ | hexagonal compacta | 7.50 | -- | 4.88 | [102] |
| | Re ₂ O ₇ | ortorrómbica | 5.45 | 12.51 | 15.20 | [103] |

De acuerdo con la Tabla 2 y los sustratos observados en la Tabla 3, se seleccionaron sustratos de silicio tipo p con dirección cristalográfica (100) pues estos son los sustratos más citados en la literatura respecto a deposición por magnetrón *sputtering*, adicionalmente se seleccionó vidrio amorfo como sustrato debido a su facilidad de preparación para los procesos de deposición por PVD además de que el vidrio y el Silicio presentan estructuras completamente diferentes, permitiendo así observar su influencia en la estructura de los recubrimientos obtenidos. A su vez, se decidió evaluar el efecto de utilizar una capa compatibilizante de Titanio debido a que sus parámetros de red son similares a los parámetros de red y estructura cristalina de los materiales a depositar (estructura del grupo hexagonal), lo cual podría contribuir a mejorar la adherencia y las propiedades de los recubrimientos obtenidos [35]. Las propiedades más relevantes de estos sustratos se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de los sustratos utilizados en la deposición de ReB₂.

| | Silicio (100) | Vidrio | Titanio |
|--|----------------------|---------------|---------------------|
| Estructura cristalina | FCC | Amorfa | HCP |
| Coefficiente de expansión térmica (10⁻⁶ °C⁻¹) | 2.8 - 7.3 [104] | 3.3 [85] | 0.84 - 4.04 [105] |
| Conductividad térmica (W/m*K) | 83.74 [104] | 1.14 [85] | 16.00 - 21.97 [105] |
| Punto de fusión (°C) | 1410 [104] | 821 [85] | 1665 [105] |
| Módulo de Young (GPa) | 132 [106] | 6.9 [106] | 116 [107] |
| Dureza (GPa) | 12.6 [106] | 7.1 [106] | 0.97 [107] |

II.1.2 Blancos

Para la co-deposición de Renio y Boro se seleccionaron dos blancos de Boro de 99.99 % de pureza, los cuales se utilizaron en las dos fuentes R.F disponibles, mientras que se seleccionó un blanco de Renio con 99.99 % de pureza, el cual se utilizó en la fuente D.C. Cada blanco tiene un diámetro de 50.8 mm, un espesor de 3.2 mm y cada uno está adherido a una placa de Cobre con iguales dimensiones. La Tabla 5 muestra las propiedades más relevantes para la deposición catódica de estos blancos.

Tabla 5. Propiedades de los blancos utilizados en la deposición de Renio y Boro.

| | Renio | Boro |
|--|--------------|--------------------------|
| Estructura Cristalina | HCP | HCP |
| Punto de fusión (°C) | 3180 [108] | 2300 [108] |
| Coefficiente de expansión térmica (10⁻⁶ °C⁻¹) | 6.60 [109] | 8.30 [109] |
| Conductividad térmica (W/m*K) | 71.2 [109] | 27.4 [109] |
| Resistividad eléctrica (μohm*m) | 0.19 [109] | 18*10 ⁹ [109] |
| Módulo de Young (GPa) | 463 [107] | 185 [107] |
| Dureza (GPa) | 2.45 [107] | 4.90 [107] |

II.1.3 Gases

Como gas de pulverización se utilizó Argón grado analítico con una pureza del 99.999 %. Este gas cuenta con un radio atómico de 188*10⁻¹² m, una baja energía de ionización (11.55 eV), inactividad química y relativa facilidad de consecución respecto a otros gases. Estas propiedades le confieren una gran versatilidad a la hora de elaborar recubrimientos por pulverización catódica [30].

II.2 Tratamiento de recocido

El tratamiento de recocido se incluyó para evaluar su efecto en los recubrimientos como mecanismo para disminuir los esfuerzos residuales que se generan habitualmente durante la síntesis de los mismos, así como para favorecer un reordenamiento de su estructura cristalina. Para la realización de este proceso se seleccionó una temperatura de 600 °C por ser la temperatura más reportada en la literatura para realizar recocido en películas delgadas. Para el tratamiento de recocido se emplearon 3 hornos con adaptación a 3 tipos de atmósferas diferentes con el fin de identificar la más adecuada para el

tratamiento térmico de los recubrimientos sintetizados: (i) atmósfera de gases del ambiente en mufla EDG 3000 Vacuo, (ii) en vacío en un horno WHIPMIX PRO 200 (trabajando a 25 Torr), y (iii) en atmósfera de Argón de 99.99 % de pureza en un horno tubular horizontal TZF CARBOLITE. La Figura 9 muestra la rampa de calentamiento utilizada en el proceso de recocido para cada uno de los recubrimientos depositados. En el caso de la atmósfera de argón, inicialmente se purgó el horno durante 15 minutos con argón 99.99 % puro para eliminar todo el Oxígeno que pudiera estar presente en el horno, usando un el flujo de Argón de 50 sccm.

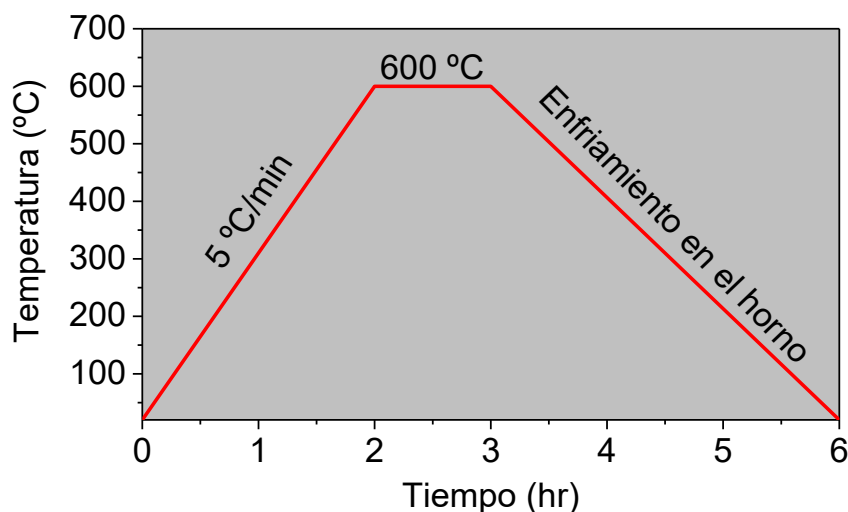


Figura 9. Rampa de calentamiento utilizada en el tratamiento térmico de los recubrimientos.

II.3 Metodología experimental

Debido con la complejidad del sistema de síntesis de recubrimientos por magnetrón *sputtering*, se abordó la investigación en tres etapas fundamentales:

- (1) Caracterización de las velocidades de pulverización y deposición de los recubrimientos y el cálculo de las relaciones molares estequiométricas a utilizar en los experimentos
- (2) Prueba de concepto e identificación de los parámetros más importantes para la co-deposición de Renio y Boro.
- (3) Matriz experimental definitiva tomando en cuenta las variables identificadas en la etapa anterior.

En cada etapa se utilizó una matriz experimental diseñada específicamente para el análisis riguroso de los recubrimientos sintetizados, de acuerdo con la literatura consultada [110]–[114], las metodologías que se adecuan a las características de cada etapa son: metodología univariada y metodología de diseño de experimentos.

Metodología de análisis univariado: La metodología univariada o del cambio de una variable en el tiempo (C.O.S.T por sus siglas en inglés “Changing One Single variable at a Time”) es una metodología que permite conocer el efecto de una sola variable en alguna otra variable de un sistema determinado (por ejemplo: el cambio de la temperatura en una columna de destilación para mejorar la pureza de un producto), esta metodología es útil para analizar los cambios en un sistema pequeño pero se vuelve

ineficiente en sistemas complejos de múltiples variables, pues se debe de analizar cada experimento de manera individual para cada una de las variables empleadas en la matriz experimental [110]–[112]. Dicha metodología permite caracterizar las velocidades de pulverización y deposición de los recubrimientos, pues según la literatura, la potencia de los blancos es la variable más importante en dichos procesos, permitiendo dejar como constante el resto de parámetros.

Metodología del diseño experimental: Un diseño de experimentos (DDE) es una metodología experimental que permite investigar los efectos de las variables de entrada de un proceso (factores) sobre una variable de interés (respuesta) y, si existe influencia de algún factor, lograr cuantificar dicha influencia. La metodología DDE estudia, además, cómo variar las condiciones habituales de realización de un proceso empírico para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta; de esta forma se obtiene un mayor conocimiento del comportamiento del proceso de interés. En la metodología del diseño experimental, existen dos tipos principales de diseño de experimentos: diseño factorial completo y diseño factorial fraccionado [110].

- **Diseño factorial completo:** El diseño de experimentos factorial es una metodología donde se analiza la influencia de los diferentes parámetros de un sistema en cada uno de los experimentos realizados. Una matriz experimental factorial se puede expresar mediante la expresión $N = P^K$, donde N es el número de experimentos realizados, P es el número de niveles analizados (variaciones que se le aplican a los parámetros analizados) y K es el número de factores (variables) utilizados. Los niveles (P) se escogen entre los valores máximos y mínimos que se han estudiado previamente en la literatura o de acuerdo a los parámetros de la instrumentación utilizada. Por otro lado, se seleccionan los factores (K) de acuerdo a las variables más influyentes encontradas en la literatura y en análisis anteriores. Así, un diseño factorial con 3 parámetros y 2 niveles en estos parámetros resultaría entonces en 8 experimentos (2^3) [113].
- **Diseño factorial fraccionado:** El diseño factorial fraccionado se utiliza cuando el sistema de análisis tiene una gran cantidad de variables y por ende resultaría muy costoso y tomaría mucho tiempo realizar un diseño de experimentos completo. Una matriz experimental factorial fraccionada se puede expresar mediante la expresión $N = P^{(K-Q)}$ donde N es el número de experimentos realizados, P es el número de niveles analizados y K es el número de factores utilizados, siendo Q el factor de fracción del diseño factorial. En este diseño de experimentos se realizan menos experimentos, pero se analiza la misma cantidad de variables de un diseño completo donde el factor de fracción (Q) se escoge dependiendo de la cantidad de tiempo y presupuesto disponible para la realización de los experimentos. El objetivo principal de este diseño factorial es identificar de manera cualitativa las variables más influyentes en un proceso determinado, con esta información el científico o ingeniero puede tomar decisiones respecto a procesos y sistemas determinados. Cabe resaltar que la literatura recomienda siempre realizar un diseño de experimentos fraccionado antes de analizar todas las variables involucradas en un sistema mediante matrices experimentales completas [114].

II.3.1 Caracterización de velocidades de pulverización y de deposición

Para medir las velocidades de pulverización y de deposición se utilizó una metodología de análisis univariado pues de acuerdo con la literatura, la influencia de las potencias utilizadas en el proceso de deposición supera en gran medida la influencia de las demás variables en las velocidades de pulverización y de deposición de los blancos. De acuerdo con lo anterior, se hizo pertinente estudiar los cambios presentados en las velocidades de pulverización y de deposición al utilizar variaciones en las potencias en los blancos, fijándose los demás parámetros del sistema en los valores más recomendados por la literatura, como se relaciona en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros constantes reportados por la literatura

| Parámetros constantes | Nivel |
|---|-------------|
| Presión base (Torr) | $< 10^{-6}$ |
| Presión de trabajo (mTorr) | 5 |
| Flujo de Argón (sccm) | 15 |
| Distancias Blanco-Sustrato (mm) | 80 |
| Velocidad de rotación del porta sustratos (rpm) | 15 |

Se midieron las velocidades de pulverización con el fin de conocer cuántas moles de cada blanco se pulverizaban en un determinado tiempo, para lo cual se midió la diferencia en peso de los blancos después de 30 minutos de proceso. Esta diferencia en peso es entonces convertida a moles y se emplea para hallar distintas relaciones estequiométricas del material a depositar. El procedimiento para la toma de estas medidas en el presente estudio se realizó partiendo inicialmente en una potencia de 50 W para cada uno de los blancos y posteriormente se aumentó o disminuyó la potencia hasta encontrar las relaciones molares deseadas, como es reportado en la literatura [115]–[118]. Las mediciones de los pesos pulverizados se realizaron usando una balanza analítica Sartorius ME235S con sensibilidad de 0.01 mg.

Las velocidades de deposición se calcularon al medir el espesor de los recubrimientos después de 1 hora de proceso para cada una de las potencias obtenidas en las diferentes relaciones estequiométricas halladas. Estas velocidades de deposición permiten entonces conocer el espesor de los recubrimientos a un determinado tiempo de proceso, parámetro importante para realizar posteriores procesos de caracterización en las películas delgadas. Los espesores se determinaron realizando una marca con rotulador soluble en alcohol antes de la deposición del material, con el fin de que el recubrimiento depositado sobre esta marca pudiera ser removido mediante un proceso de limpieza posterior, dejando un escalón entre el recubrimiento y el sustrato. Así el espesor de los recubrimientos se midió mediante un microscopio de fuerza atómica (MFA) Nanosurf EasyScan 2 utilizándose una punta CT170-A1 en modo no contacto. Este método de medición ha sido reportado consistentemente en la literatura [119]–[123].

II.3.2 Prueba de concepto mediante un diseño experimental fraccionado

Para el análisis de la co-deposición de Renio y Boro se decidió realizar una búsqueda e identificación de las variables más importantes en la deposición de recubrimientos por magnetrón *sputtering*. De acuerdo con la literatura consultada y el equipo de deposición disponible, los parámetros que se pueden controlar para la síntesis de recubrimientos por co-deposición son:

- Potencias en los blancos.
- Presión de trabajo.
- Presión base.
- Flujo de Argón.
- Voltaje de polarización.
- Tipo de sustratos.
- Temperatura de sustrato.
- Tratamiento de recocido.
- Distancias blancos-sustratos.
- Velocidad de rotación de los sustratos.

La evaluación rigurosa de experimentos variando de manera individual cada una de estas variables eleva los costos del estudio desmesuradamente por lo cual se vio la necesidad de identificar mediante experimentos preliminares, los diferentes parámetros a considerar en la matriz experimental definitiva. La evaluación experimental preliminar se realizó a partir del diseño de una matriz de experimentos tipo factorial fraccionado, en este diseño de experimentos se realiza una menor cantidad de experimentos respecto a un diseño factorial completo, aunque se analiza la misma cantidad de variables, permitiendo identificar de manera cualitativa las variables más influyentes en el proceso. De acuerdo con la información obtenida en el diseño factorial fraccionado se fijan como constantes los parámetros con menor influencia en la deposición de Renio y Boro para su posterior análisis en un diseño factorial completo.

Por otro lado, para disminuir aún más la cantidad de variables a analizar se utilizaron los valores propuestos por la literatura consultada en cuanto a: presión base de 10^{-6} Torr, distancias blanco-sustrato de 80 mm y velocidad de rotación de 15 rpm. Adicionalmente para evaluar el recubrimiento sin tomar en cuenta la cantidad de material pulverizado de cada blanco, se fijó la relación molar de pulverización a 1Re:2B a partir de las potencias encontradas en la etapa anterior (13 W para el blanco de Renio y 150 W para los blancos de Boro), como se puede observar en la Tabla 6.

De acuerdo con lo anterior, la matriz experimental preliminar a utilizar es del tipo factorial fraccionado con 6 variables (ver Tabla 7), 2 niveles y 8 corridas como se muestra en la Tabla 8, donde la variable respuesta analizada para cada uno de los recubrimientos se estableció con los siguientes dos criterios: (i) que se obtuviera recubrimiento sobre el sustrato, y (ii) que el recubrimiento obtenido no presentara desprendimientos en todo el sustrato sometido al proceso de co-deposición.

Tabla 7. Parámetros variables de la prueba de concepto.

| Parámetros variables | Nivel inferior (-)* | Nivel superior (+)** |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Presión de trabajo | 3 mTorr | 7 mTorr |
| Voltaje de polarización | 0 V | -50 V |
| Flujo de Argón | 5 sccm | 15 sccm |
| Tipo de sustrato | Silicio | Titanio sobre Silicio |
| Recocido | Sin tratamiento | Con tratamiento |
| Temperatura de sustrato | 0 | 400°C |
| * Valor mínimo de la variable | | |
| ** Valor máximo de la variable | | |

Tabla 8. Matriz experimental de la prueba de concepto.

| Condición | Presión de trabajo | Voltaje de polarización | Temperatura de sustrato | Flujo de Argón | Tipo de sustrato | Recocido |
|-----------|--------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------|----------|
| 1 | (-) | (-) | (-) | (+) | (+) | (+) |
| 2 | (+) | (-) | (-) | (-) | (-) | (+) |
| 3 | (-) | (+) | (-) | (-) | (+) | (-) |
| 4 | (+) | (+) | (-) | (+) | (-) | (-) |
| 5 | (-) | (-) | (+) | (+) | (-) | (-) |
| 6 | (+) | (-) | (+) | (-) | (+) | (-) |
| 7 | (-) | (+) | (+) | (-) | (-) | (+) |
| 8 | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) |

II.3.3 Matriz experimental definitiva

A partir de los hallazgos encontrados en la identificación de variables realizada en la etapa anterior, se seleccionaron como las variables más influyentes en la co-deposición de Renio y Boro las siguientes: las relaciones molares (a partir de potencias encontradas en la caracterización previa de la velocidad de pulverización), la temperatura de sustrato y la aplicación de un tratamiento térmico. De acuerdo con lo anterior, se determinó que un diseño de experimentos de tipo factorial con 2 niveles resultaba suficiente para encontrar la influencia de estas 3 variables en los recubrimientos (2^3 experimentos). La Tabla 6 muestra los parámetros que se tomaron constantes para la deposición de Renio y Boro.

La Tabla 9 muestra el diseño de experimentos planteado. La temperatura del sustrato se seleccionó, con base en información identificada en el estado del arte, entre 20 y 400 °C, la relación molar de 1Re:1.7B y 1Re:1.5B, y por último la realización o no de un tratamiento térmico de recocido.

Por otro lado, al diseño de experimentos planteado se le adicionaron 2 experimentos con relaciones molares de 1Re:2B para obtener la mayor concentración de Boro depositado, adicionalmente se evaluó en cada uno de estos experimentos cuatro tipos de sustrato (Silicio, Silicio con capa compatibilizante de Titanio, vidrio y vidrio con capa compatibilizante de Titanio) y tres diferentes ambientes de recocido (en vacío, atmósfera ambiental y en presencia de Argón).

Tabla 9. Diseño de experimentos definitivo.

| Condición experimental | Relación Molar | Temperatura sustrato (°C) | Recocido |
|------------------------|----------------|---------------------------|----------|
| 1 | 1Re:1.5B | 20 | NO |
| 2 | 1Re:1.7B | 20 | NO |
| 3 | 1Re:1.5B | 400 | NO |
| 4 | 1Re:1.7B | 400 | NO |
| 5 | 1Re:1.5B | 20 | SI |
| 6 | 1Re:1.7B | 20 | SI |
| 7 | 1Re:1.5B | 400 | SI |
| 8 | 1Re:1.7B | 400 | SI |
| 9 | 1Re:2.0B | 20 | NO |
| 10 | 1Re:2.0B | 20 | SI |

II.4 Caracterizaciones

Se realizó caracterización morfológica, química y estructural de los recubrimientos depositados; con el fin de encontrar la influencia de los distintos parámetros utilizados sobre las propiedades de cada uno de los recubrimientos sintetizados, según se describe a continuación:

II.4.1 Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas de la superficie de los recubrimientos se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un dispositivo Phenom G2, en el cual se tomaron fotografías a 600, 1000, 5000, 10000 y 15000 aumentos sobre 3 a 5 diferentes zonas del recubrimiento tratando de abarcar la mayor área posible de cada superficie a analizar. Por otra parte, mediante MEB se evaluó la rugosidad de las superficies de los recubrimientos mediante el uso del software de reconstrucción de imágenes incorporado al Phenom «*3D Roughness Reconstruction*».

Por otra parte, los tamaños de partículas y el control de las velocidades de deposición, se evaluaron mediante microscopía de fuerza atómica con un dispositivo Nanosurf EasyScan 2 equipado con una punta CT170-Al operando en modo de no contacto.

II.4.2 Composición química

La composición química de los recubrimientos se evaluó mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) haciendo uso de un dispositivo Phenom XL a 15 KeV. Igualmente, se evaluaron muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en un microscopio FEI Tecnai G2.

II.4.3 Propiedades estructurales

La estructura de las fases de los recubrimientos se analizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). A través de DRX se estudió la cristalinidad y las fases presentes en los recubrimientos utilizando un difractorómetro PANalytical Empyrean con un ánodo de cobre con radiación $K\alpha$ (1.5405 Å) y $K\beta$ (1.5444 Å), operando la técnica

en modo de haz por ángulo rasante debido al pequeño espesor de los recubrimientos. Los espectros obtenidos se confrontaron con la información provista por las bases de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Powder Diffraction File (PDF) y Crystallography Open Database (COD). La Espectroscopía Raman fue empleada para identificar diferentes fases presentes en los recubrimientos analizados y que pudieran no haber sido detectadas al aplicar la técnica de DRX; para esto se analizaron las muestras en un dispositivo Labram HR Evolution, utilizando un láser con longitud de onda de 632.81 nm que pasaba a través de un filtro D 0.6, un orificio de 800 μm y una apertura de 300 μm .

La estructura interna de los recubrimientos se analizó mediante MET permitiendo encontrar las distancias de los planos cristalinos de los recubrimientos de los materiales y mediante la técnica de difracción de electrones utilizada en conjunto con la técnica MET se evaluaron las fases presentes en el material de los recubrimientos. Para la preparación de las muestras a analizar en MET se utilizaron 2 métodos: (1) por suspensión de partículas obtenidas en alcohol isopropílico y su posterior deposición en una malla de cobre #01800 recubierta con carbono, y (2) por deposición de material de los recubrimientos directamente sobre la rejilla de cobre.

CAPÍTULO III: RESULTADOS

El presente capítulo describe los resultados de los experimentos propuestos en el Capítulo II de este documento. Como parámetros de partida para la síntesis de los recubrimientos es fundamental identificar la tasa a la cual los blancos se pueden pulverizar y a su vez, la tasa a la cual se pueden formar los recubrimientos en la cámara de magnetrón *sputtering* disponible, por lo que la parte inicial de este capítulo se centra en presentar los resultados de estos dos importantes parámetros. Una vez identificados los parámetros de rapidez de obtención de recubrimientos a partir de los blancos de Renio y Boro en el equipo disponible, se puso a prueba la matriz experimental factorial reducida ya descrita en el Capítulo II, con el fin de identificar las variables del proceso definitivas, por lo que se analizan y discuten estos resultados en este capítulo. Por último, se analizan los resultados derivados de los experimentos realizados siguiendo la matriz experimental definitiva partiendo de los resultados de las caracterizaciones morfológicas, químicas y estructurales de los recubrimientos obtenidos.

III.1 Velocidades de pulverización

Las velocidades de pulverización fueron determinadas a través del peso de los blancos antes y después de su pulverización (procedimiento de la sección II.2), para lo cual se construyó la Figura 10, en la que se relaciona la cantidad de milimoles pulverizadas durante 30 minutos de proceso para cada uno de los blancos a diferentes potencias; el eje vertical derecho relaciona las velocidades de pulverización en $\mu\text{mol}/\text{min}$.

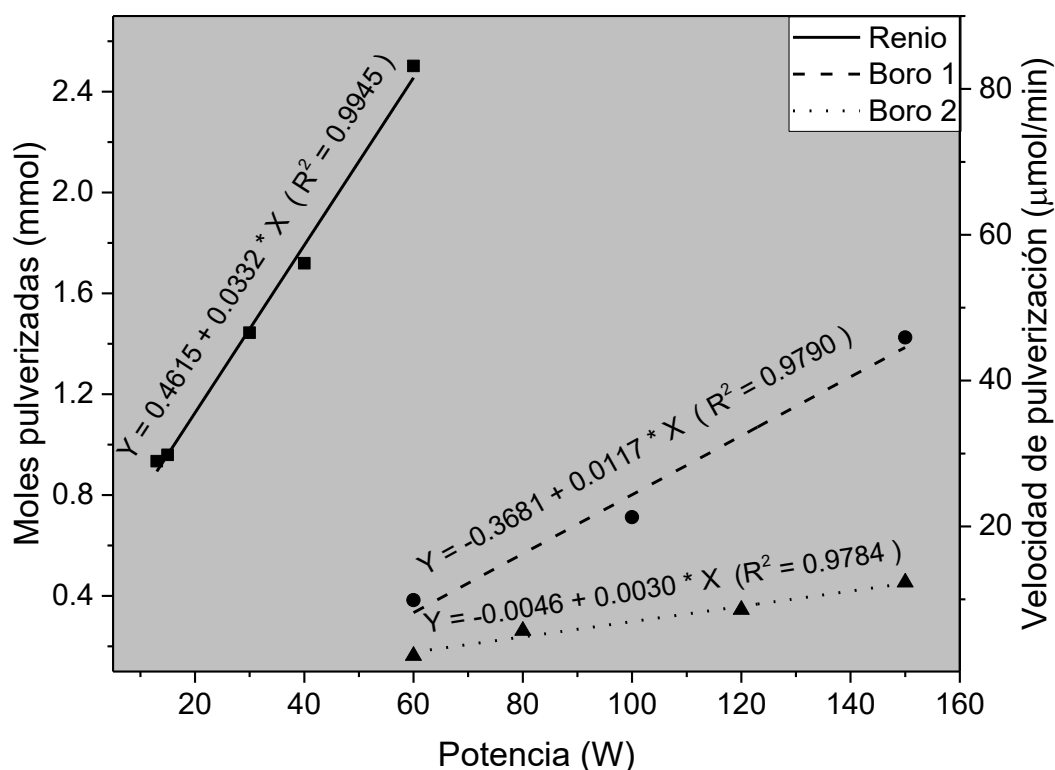


Figura 10. Relación entre la potencia aplicada (eje X) y las moles de blanco pulverizadas (eje Y).

Como se puede observar, todos los blancos evaluados tienden a tener una mayor pulverización si se aumenta la potencia, evidenciándose especialmente esto en el blanco de Renio que, dentro del reactor, se ubicó en la posición correspondiente al magnetron DC. Los blancos de Boro, con menores velocidades de pulverización, se encontraban localizados en los magnetrones RF. Se hace notoria una menor velocidad de pulverización del blanco Boro 2 respecto al blanco Boro 1, lo cual puede deberse a que para el blanco de Boro 2 se utilizó un magnetron de configuración manual, mientras que el magnetron para el blanco Boro 1 es de configuración automática, lo que le confiere respuestas automáticas para cada una de las potencias seleccionadas optimizando la pulverización del blanco. Los resultados reportados en la Figura 10, permiten deducir las siguientes ecuaciones empíricas:

$$M_{Re} = 0.4615 + 0.0332 * P_{Re} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$M_{B1} = -0.3581 + 0.0117 * P_{B1} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$M_{B2} = -0.0046 + 0.0030 * P_{B2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde M_{Re} , M_{B1} y M_{B2} corresponden a las milimoles pulverizadas de cada uno de los blancos y P_{Re} , P_{B1} y P_{B2} a las potencias en Watts utilizadas para pulverizar los blancos. Estos resultados permiten determinar las potencias de trabajo que podrían conducir a lograr las relaciones molares buscadas como se presenta en la Tabla 10.

Tabla 10. Relación entre la cantidad molar pulverizada y la potencia requerida para la configuración de los blancos de estudio.

| Relación molar | M_{Re} (mmol) | M_{B1} (mmol) | M_{B2} (mmol) | P_{Re} (W) | P_{B1} (W) | P_{B2} (W) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1Re:1.5B | 1.26 | 1.39 | 0.45 | 24 | 150 | 150 |
| 1Re:1.7B | 1.06 | 1.39 | 0.45 | 18 | 150 | 150 |
| 1Re:2.0B | 0.90 | 1.39 | 0.45 | 13 | 150 | 150 |

III.2 Velocidades de deposición

Las velocidades de deposición fueron determinadas mediante la medición de los espesores de los recubrimientos depositados en procesos de 30 minutos de duración, al igual que el tiempo empleado para determinar la velocidad de pulverización. La Figura 11a muestra las marcas realizadas sobre un sustrato de silicio y uno de vidrio, donde se observa el sistema de sujeción del porta-sustratos. La Figura 11b presenta uno de los perfiles de superficie evaluados para un recubrimiento de Renio siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.2 y que se basa en la medición de la altura del escalón producido entre el recubrimiento y el sustrato mediante MFA.

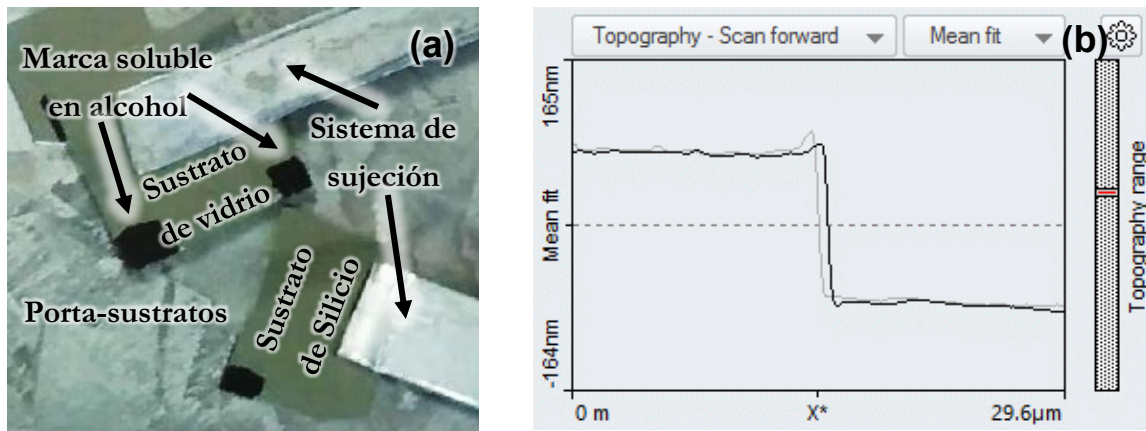


Figura 11. Preparación de los sustratos y medida del espesor mediante MFA:(a) Sustratos listos para el proceso de deposición del recubrimiento, (b) Escalón de un recubrimiento de Renio depositado a 40 W durante 30 minutos sobre un sustrato de Silicio.

La relación entre los espesores logrados en el tiempo de deposición evaluado, para determinar las velocidades de deposición, se presenta en la Figura 12. Se puede observar que los recubrimientos con la menor relación de Boro fueron los que presentaron las mayores velocidades de deposición.

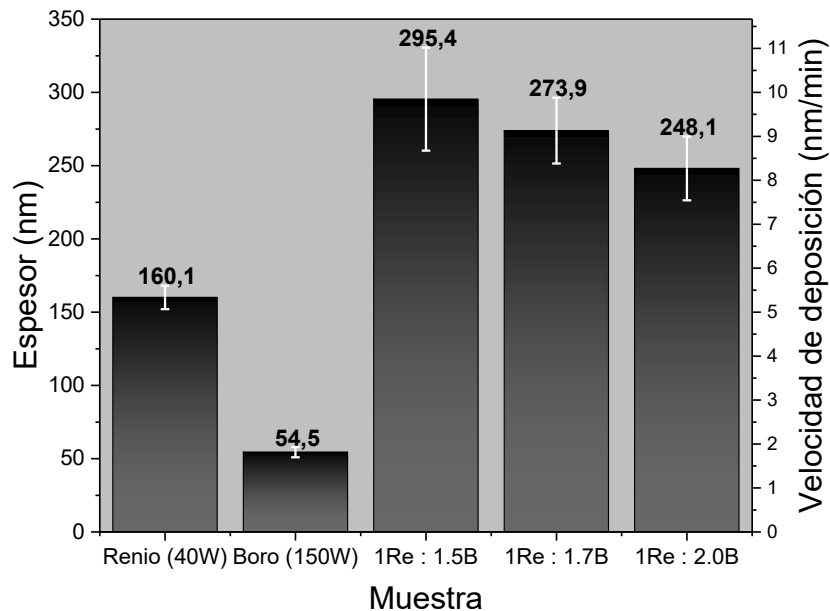


Figura 12. Relación entre el espesor de los recubrimientos evaluados a 30 minutos de proceso y su velocidad de deposición.

Estos resultados permitieron identificar que para lograr recubrimientos de espesor de al menos 1000 nm (*) se requerían tiempos de proceso del orden de 2 horas.

(*) Se seleccionaron recubrimientos con espesores de 1000 nm para facilitar la caracterización de éstos, ya que algunas de las técnicas de caracterización empleadas penetran la muestra llegando hasta el sustrato (por ejemplo, la penetración del EDS llega a alrededor de 2 µm).

III.3 Prueba de concepto e identificación de variables

Al realizar la prueba de concepto se pudo observar la influencia de las diferentes variables en el proceso de deposición de Renio y Boro. De los 8 experimentos propuestos en la Tabla 8, sólo fue posible la formación de recubrimiento en los dos primeros experimentos, debido a las limitaciones técnicas del equipo de deposición. A continuación, se presentan los resultados de la evaluación de los efectos de las variables en los recubrimientos depositados en la prueba de concepto, junto con las variables definitivas a ser empleadas en la posterior matriz de experimentos factorial completa.

III.3.1 Presión de trabajo

Las muestras obtenidas con 3 mTorr y con 7 mTorr fueron observadas mediante MEB y no se identificaron diferencias sustanciales entre ellas como se puede apreciar en la Figura 13. Por este motivo se concluye que la presión de trabajo se puede mantener en un valor constante entre los dos niveles analizados.

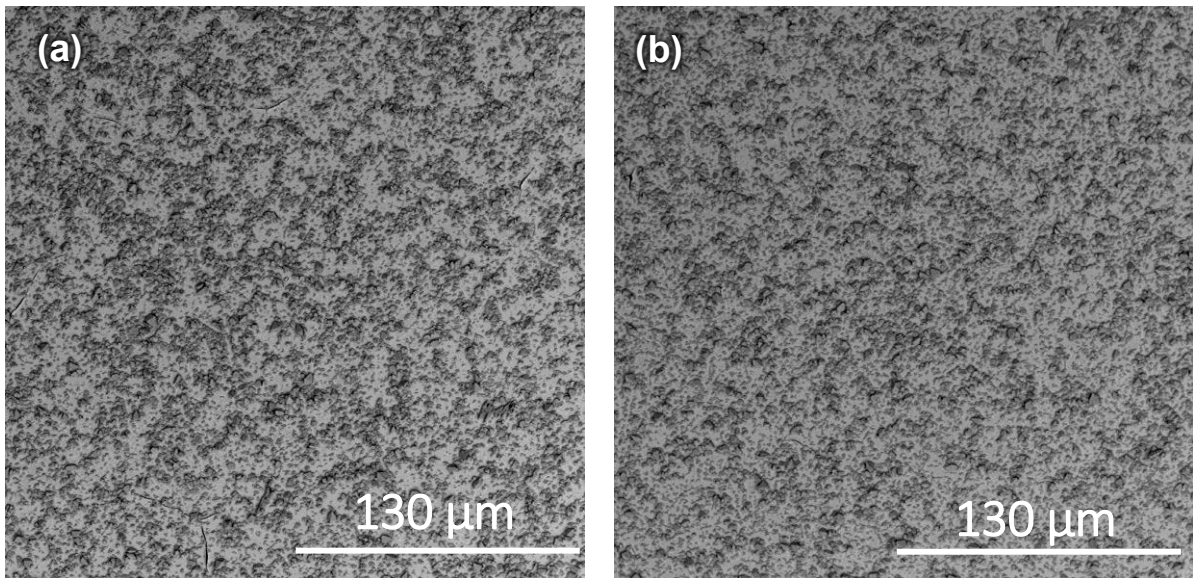


Figura 13. Recubrimientos de 1Re:2B depositados a: (a) 3 mTorr de vacío y 5 sccm de Ar usando sustrato de silicio y (b) 7 mTorr de vacío, 15 sccm de Ar usando sustrato de silicio con capa base de Titanio.

III.3.2 Voltaje de polarización

De acuerdo con la literatura, la aplicación de un voltaje de polarización durante los procesos de deposición contribuyen a mejorar la adherencia de los recubrimientos y su densidad, reduce la resistividad eléctrica y puede provocar cambios en la dureza y en esfuerzos residuales [34], por lo cual se realizaron pruebas con voltajes de polarización de -50 V. Sin embargo, el efecto logrado fue adverso, debido a que se produjeron arcos eléctricos en los magnetrones que afectaban negativamente la superficie de los blancos e incluso ponían en riesgo la integridad de las fuentes de los magnetrones, razón por la cual los experimentos 3, 4, 7 y 8 de la Tabla 8 no se realizaron.

III.3.3 Temperatura de sustrato

Los intentos por depositar recubrimientos empleando una temperatura de 400 °C en el reactor, mostraron que el plasma, al combinarlo con la temperatura, se desestabilizaba, lo cual podía ser contrarrestado aplicando al menos una de las siguientes estrategias: (i) aumentar la potencia DC de 13 a 17 W, ó (ii) aumentar la presión de trabajo a valores superiores a 10 mTorr. La opción (i) no resultaba viable debido a que al aumentar la potencia DC se requiere también aumentar la potencia RF para conservar la relación 1Re:2B, sin embargo, en el diseño de experimentos las fuentes RF ya estaban previstas para operar a su máxima potencia (150 W). Por otro lado, la opción (ii) de incrementar la presión de trabajo provoca efectos negativos en las velocidades de deposición y pulverización ya medidas, reduciéndolas debido al aumento de las colisiones entre partículas al interior de la cámara [33]. Por lo anterior, se dedujo la elaboración de los recubrimientos con relación 1Re:2B no es factible usando una temperatura de 400 °C, lo que conduce a retirar los experimentos 5, 6, 7 y 8 de la matriz de experimentos de la Tabla 8.

III.3.4 Flujo de Argón

El flujo de Argón se tomó como la cuarta variable a considerar en la matriz propuesta. Debido a las características del diseño factorial reducido esta variable se puede confundir con la influencia de la combinación del primer y tercer parámetro de la matriz (presiones de trabajo y temperatura) [110], [114]. Adicionalmente, como 6 de los 8 experimentos inicialmente planteados no fueron satisfactorios, se utilizó un experimento adicional no considerado en la matriz inicialmente propuesta, y con el cual se confirmó la poca influencia del flujo de Argón en las características de las películas depositadas (ver Figura 14). Al comparar la imagen de la Figura 14 con las presentadas en la Figura 13, se observan las mismas características morfológicas sobre las superficies de las tres muestras, lo que lleva a concluir que el flujo de Argón, en los niveles analizados, no tiene influencia en la calidad morfológica de los recubrimientos depositados por lo que este parámetro se puede fijar como constante en 15 sccm.

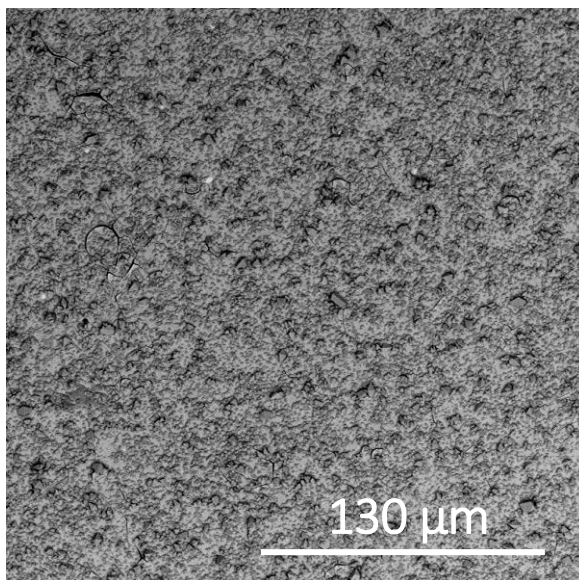


Figura 14. Recubrimiento de 1Re:2B depositado sobre silicio a 15 sccm de Argón y 3 mTorr.

III.3.5 Tipo de sustrato

Luego de la reducción de la matriz de experimentos de la Tabla 8 de 8 a 3 experimentos, se cuenta con la posibilidad de comparar resultados para dos diferentes características del sustrato: (i) Silicio y (ii) Silicio con capa base de Titanio como se puede ver en la Figura 13, donde se observa que no hay cambios en la morfología de los recubrimientos que puedan asociarse a efectos debidos al sustrato empleado.

La Figura 15 muestra las fotografías tomadas a los recubrimientos depositados de Renio y Boro depositados sobre Silicio y Titanio, en éstas se pueden observar unas marcas dejadas por el sistema de agarre del porta sustrato (Figura 11) y los recubrimientos depositados, los cuales tienen un mayor desprendimiento en sustratos sin la capa compatibilizante de Titanio. Debido a que los recubrimientos depositados sobre capa base de Titanio también eran depositados sobre sustrato de Silicio y a que la matriz de experimentos inicial estaba notablemente reducida (lo que permitía añadir otros experimentos complementarios), se decidió considerar la deposición de estos mismos recubrimientos sobre sustratos de vidrio y vidrio con capa base de Titanio, y así poder evaluar realmente dos diferentes materiales como sustrato para, adicionalmente, determinar el efecto de la capa base.

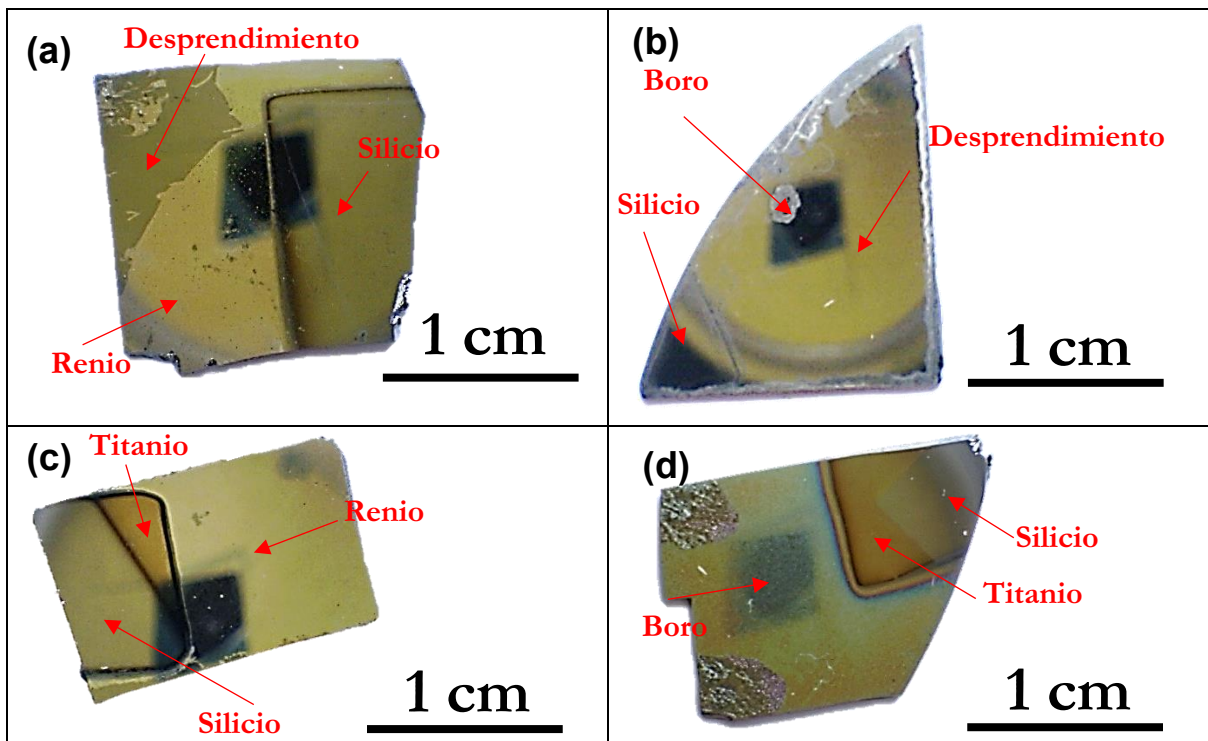


Figura 15. Características morfológicas superficiales de los recubrimientos de: (a) Renio sobre sustrato de Silicio, (b) Boro sobre sustrato de Silicio, (c) Renio sobre sustrato de Silicio con capa base de Titanio, y (d) Boro sobre sustrato de Silicio con capa base de Titanio.

III.3.6 Recocido

Al realizar el tratamiento térmico de recocido en una mufla convencional se encontró que los recubrimientos perdían su masa y volumen considerablemente, incluso desapareciendo de la superficie del sustrato conduciendo a deducir que probablemente el recubrimiento reaccionaba con la atmósfera a la cual se realizaba el proceso de tratamiento térmico, por lo que se realizaron procesos de tratamiento térmico de recocido en diferentes atmósferas: ambiental, en vacío y en 100 % Argón. La Figura 16 muestra el resultado del recocido realizado a un recubrimiento de 1Re:2.0B en presencia de los diferentes ambientes analizados a 600 °C. Se observa que el recocido realizado en atmósfera ambiental debilita considerablemente el recubrimiento hasta hacerlo desaparecer casi completamente. En condiciones de vacío (25 mTorr) se observa un comportamiento similar al de la atmósfera ambiente, posiblemente debido a que el vacío del horno utilizado no es suficiente para garantizar la evacuación total del oxígeno del ambiente. En presencia de Argón se puede observar que parte de los recubrimientos desaparece, pero no completamente, confirmando el efecto nocivo de la presencia de oxígeno en la atmósfera a la cual se realizan los tratamientos térmicos de recocido.

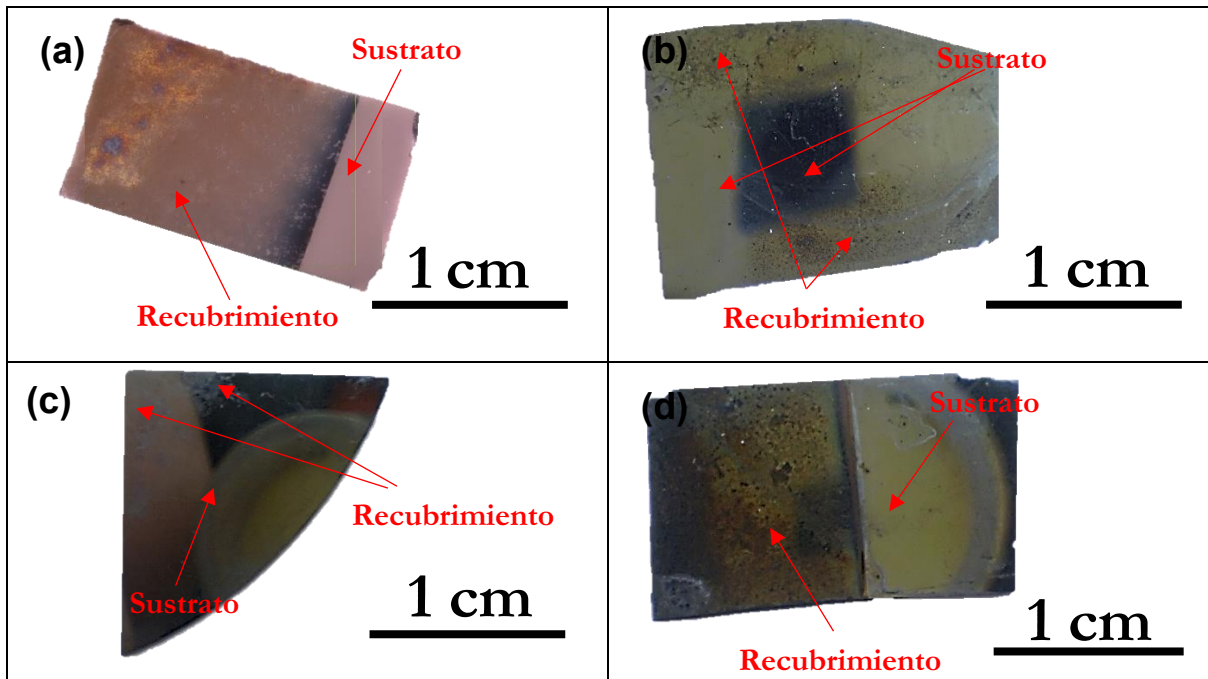


Figura 16. Superficies de recubrimientos de 1Re:2.0B (20 °C): (a) sin tratamiento térmico, (b) recocido en atmósfera ambiental, (c) recocido en condiciones de vacío y (d) recocido en atmósfera de Argón.

Con esta evaluación termina la prueba de concepto realizada a cada uno de los parámetros inicialmente contemplados en la matriz experimental preliminar y se definieron aquellos que constituyeron la matriz experimental definitiva de la Tabla 9 que guió a la obtención de los resultados que se presentan a continuación.

III.4 Propiedades morfológicas de los recubrimientos

La morfología de los recubrimientos se evaluó utilizando MEB y MFA con el propósito de identificar propiedades de los recubrimientos como: distribución de partículas en la superficie, porcentaje de recubrimiento desprendido, tamaño de grano y rugosidad. La Figura 17 muestra dos micrografías tomadas por las técnicas MEB y MFA a un recubrimiento de 1Re:1.7B elaborado a 400 °C y en ellas se señalan los distintos constituyentes de la microestructura que componen al recubrimiento y que son típicas de la totalidad de recubrimientos estudiados.

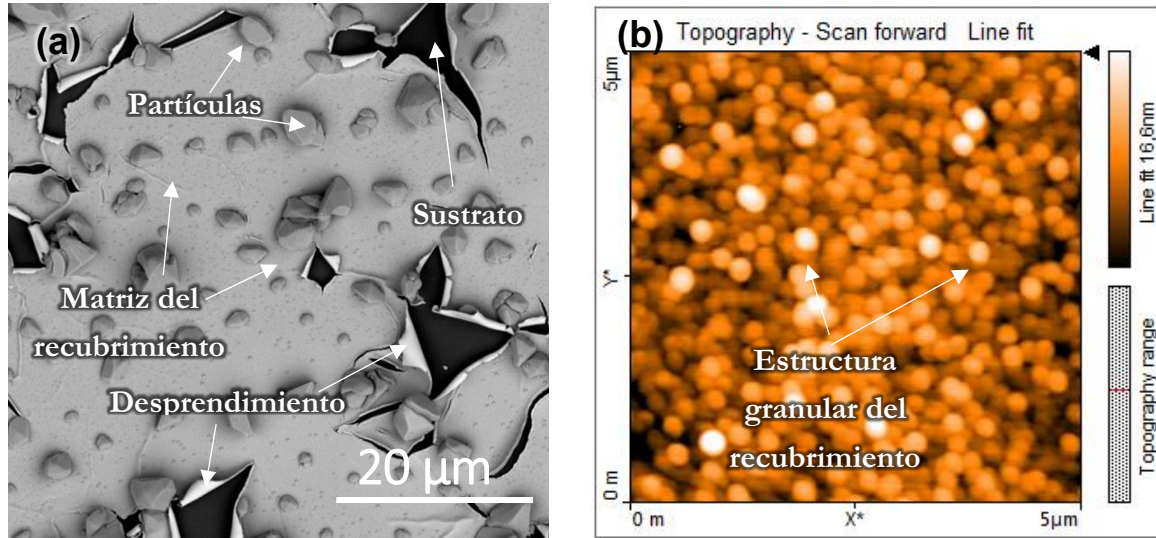


Figura 17. Recubrimiento de 1Re:1.7B: (a) Imagen MET a 5000x, (b) Imagen MFA en área de 5x5 µm.

Otro aspecto identificado sobre la superficie de los recubrimientos fueron los cambios en su coloración como se presenta en la Figura 18. Todos los recubrimientos después de la deposición presentaron un color plateado, pero al transcurrir algunos minutos y luego de eliminar el vacío de la cámara de deposición los recubrimientos se opacaron y cambiaron su color debido a su contacto con el ambiente.

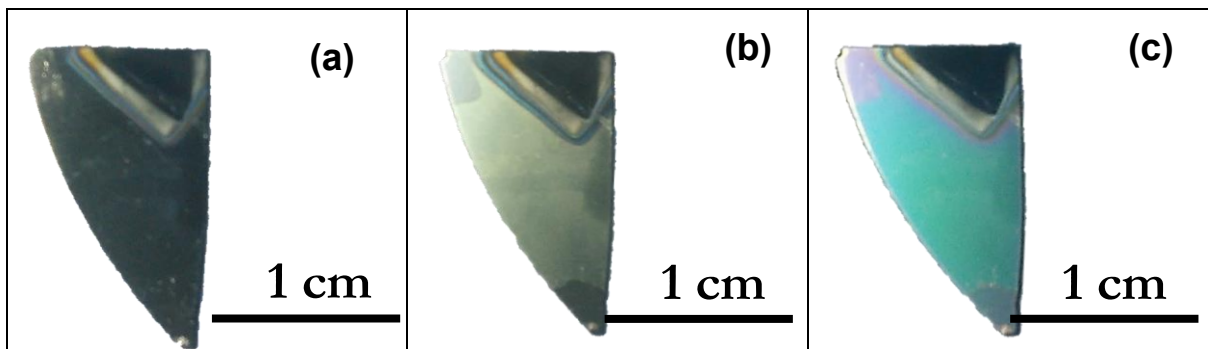


Figura 18. Cambio en la coloración de un recubrimiento de 1Re:2B después de eliminar el vacío en la cámara de deposición (a) 2 min después, (b) 15 min después y (c) 1 h después.

Adicionalmente se presentan en la Figura 19 las fotografías tomadas a los recubrimientos una semana después de haber sido depositados, en estas se pueden observar diferentes tonalidades y colores, siendo el amarillo el más abundante en los recubrimientos. La diferencia de tonalidades y colores puede deberse a procesos de oxidación que presentan los recubrimientos con el aire.

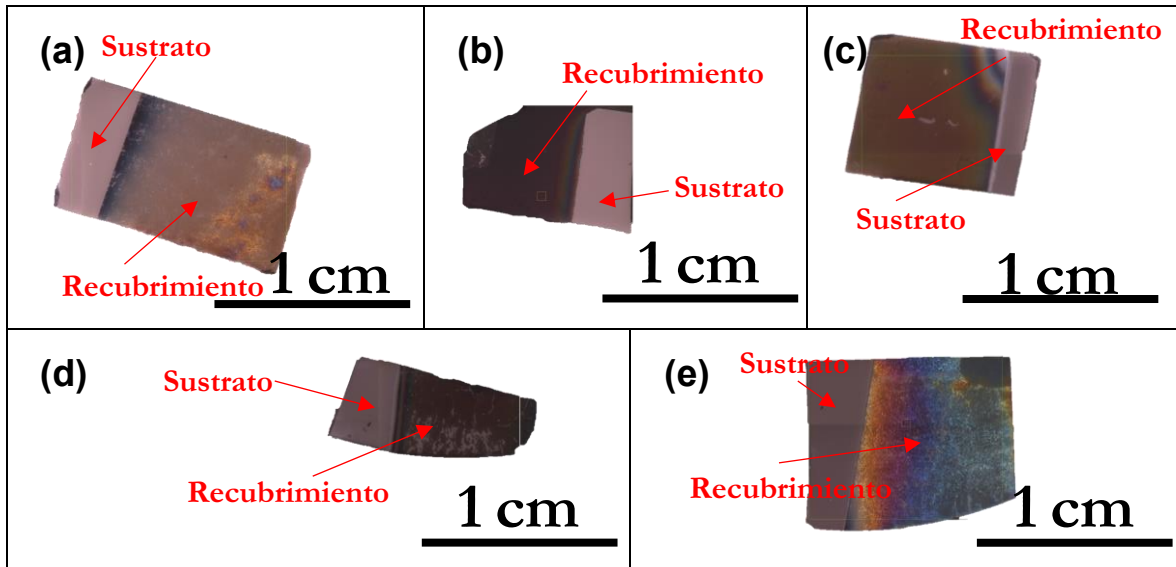


Figura 19. Fotografías de los recubrimientos después de 1 semana de haber sido depositados (a) 1Re:2B (20°C), (b) 1Re:1.7B (20°C), (c) 1Re:1.7B (400°C), (d) 1Re:1.5B (20°C), (e) 1Re:1.5B (400°C)

III.4.1 Porcentaje de recubrimiento desprendido

El porcentaje de recubrimiento desprendido se midió mediante análisis de imágenes usando el software Image J, separando las áreas del recubrimiento donde se puede observar claramente el sustrato de aquellas donde se notaba la presencia de recubrimiento, lo que podía realizarse mediante la diferencia de colores que existe entre el recubrimiento y el sustrato observado en las imágenes de MEB, como se ilustra en la Figura 20. Las imágenes analizadas fueron tomadas a los mínimos aumentos a los cuales era posible identificar incluso los desprendimientos más pequeños y los cuales coincidieron con los mínimos aumentos que el microscopio electrónico de barrido empleado puede alcanzar (600X), logrando adicionalmente abarcar la mayor área posible en la observación.

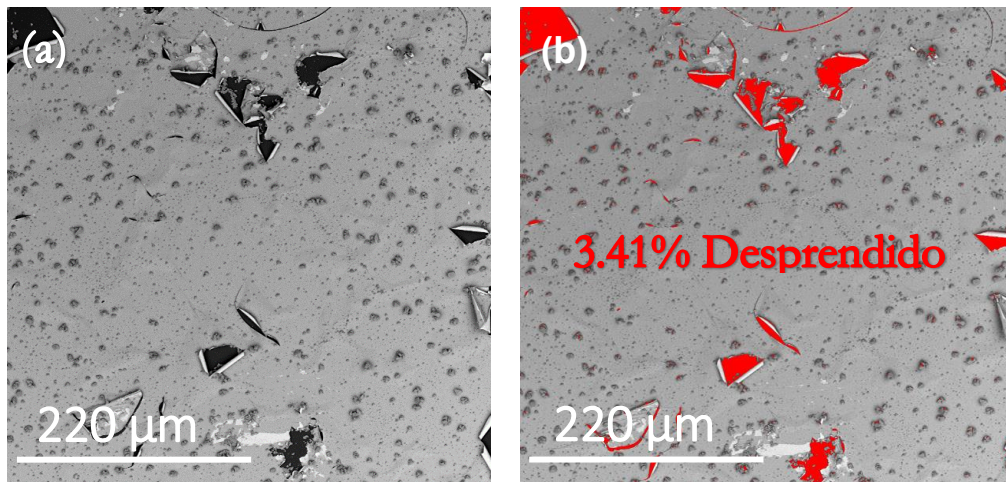


Figura 20. Análisis del desprendimiento del recubrimiento de una muestra de 1Re:1.5B sobre sustrato de Silicio obtenido a 400 °C: (a) superficie del recubrimiento sin analizar, (b) superficie del recubrimiento con las zonas desprendidas identificadas.

Los resultados obtenidos corresponden al promedio de las mediciones realizadas en conjuntos de 3 a 5 imágenes con el fin de garantizar una precisión adecuada en los resultados y los valores fueron graficados en la Figura 21. Como se puede notar, se encontró los recubrimientos de 1Re:1.5B (20 °C) presentan los porcentajes más altos de desprendimiento y en contraste se observa una dramática disminución del porcentaje de desprendimiento en los recubrimientos 1Re:1.5B (400 °C) frente a sus homólogos a 20 °C, lo cual puede ser explicado sobre el hecho de que el aumento de temperatura brinda una mayor movilidad a los ad-átomos y difusión a los elementos del recubrimiento, permitiéndole alcanzar composiciones estequiométricas y estructuras más estables a 400 °C que a 20 °C. Por otra parte, se puede observar que los recubrimientos depositados sobre Silicio con capa base de Titanio presentan, en general, el mejor comportamiento frente al desprendimiento para todas las condiciones de síntesis de las diferentes películas.

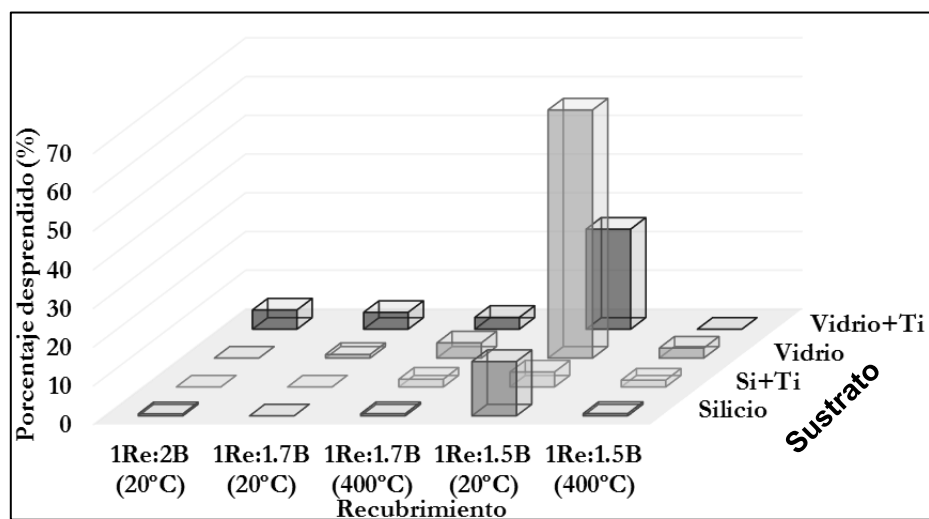


Figura 21. Porcentajes de recubrimiento desprendido en función del tipo de muestra y del sustrato sobre el cual se depositaron los recubrimientos.

En general, se puede notar que los recubrimientos depositados sobre vidrio tuvieron porcentajes de desprendimiento mayores que los depositados sobre Silicio, e igualmente, que el efecto de preparar el sustrato con la adición de una capa base de Titanio disminuye la cantidad de recubrimiento desprendido. Lo anterior conduce a seleccionar los recubrimientos depositados sobre sustratos de Silicio con capa base de Titanio como los más aptos para realizar las posteriores caracterizaciones químicas y estructurales.

III.4.2 Análisis de las partículas formadas sobre la superficie de los recubrimientos

Como se mencionó anteriormente, una de las características típicas superficiales de los recubrimientos elaborados fue la presencia de partículas y colonias de partículas, como se indicó en la Figura 17(a), por lo cual, se hizo necesario determinar la morfología, población y distribución de tamaño de las mismas. Para ello, se tomaron micrografías en microscopio electrónico de barrido en modo de electrones retrodispersados a 5000X como las presentadas en la Figura 22, donde se puede observar un aumento de la concentración de partículas al aumentar la cantidad de Boro pulverizado.

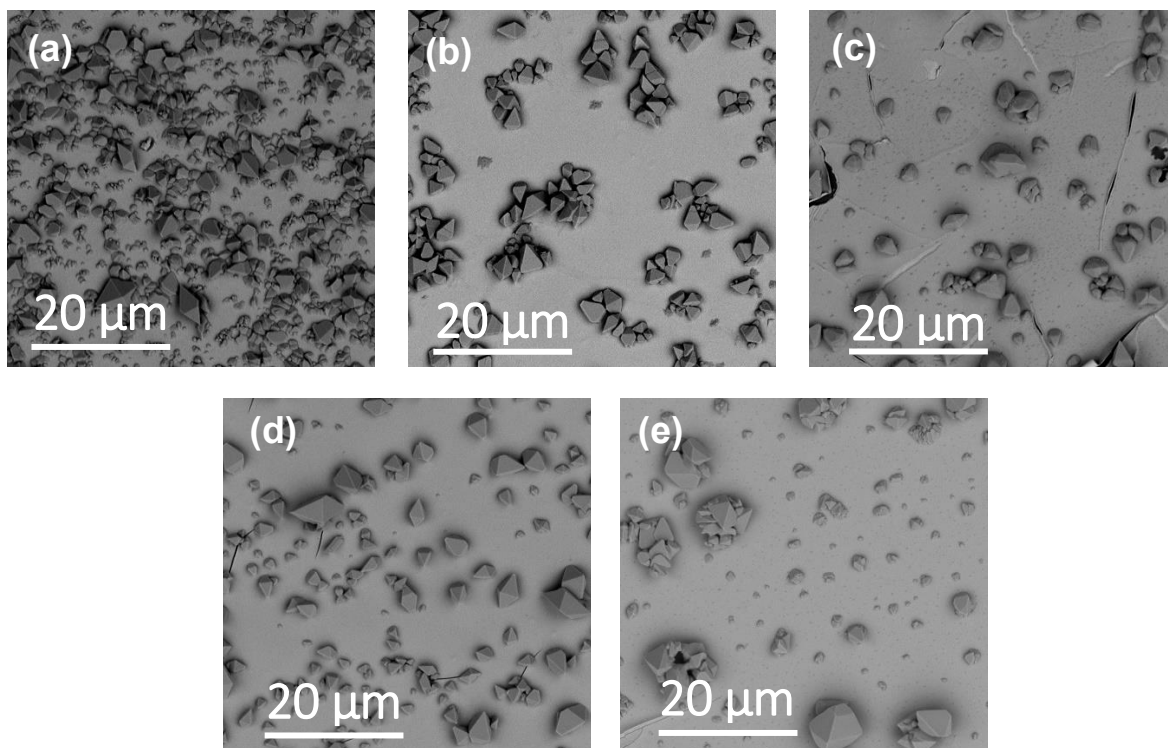


Figura 22. Micrografías MEB de los distintos recubrimientos depositados sobre sustratos de Silicio: (a)1Re:2.0B, (b)1Re:1.7B, (c)1Re:1.7B a 400 °C, (d)1Re:1.5B y (e)1Re:1.5B a 400 °C.

Por otro lado, se puede observar que para las temperaturas de síntesis de los recubrimientos de 20 °C y 400 °C, la morfología de las partículas presenta diferencias que se notan en granos más redondeados (con bordes suaves) para los recubrimientos sintetizados a la mayor temperatura (ver Figura 23), lo cual puede ser explicado por los fenómenos de difusión que pueden verse favorecidos cuando se trabaja a temperaturas altas [124].

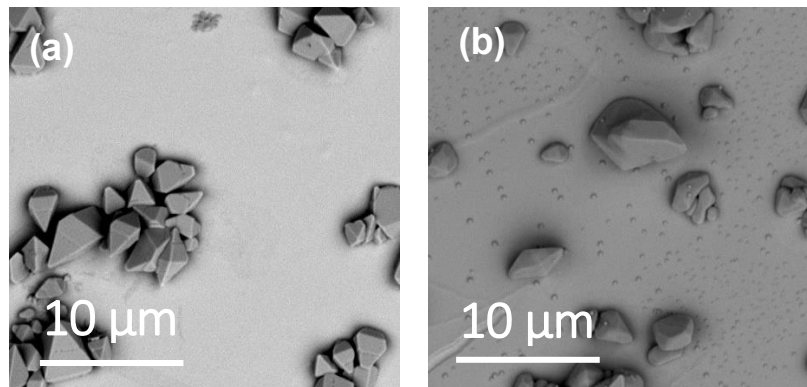


Figura 23. Recubrimiento de 1Re:1.7B a 10000 aumentos (a) 20 °C y (b) 400 °C.

La población de partículas sobre los recubrimientos se determinó por conteo de ellas y su tamaño se midió en cada una de las mismas. Esta operación fue realizada a 3 fotos tomadas por MEB a 5000X sobre diferentes regiones del recubrimiento y posteriormente fueron procesadas mediante el software analizador de imágenes Image J 1.6.0_24. Para la determinación de la densidad de partículas por unidad de área se realizó el conteo del número de partículas tomando un mínimo de 100 partículas y un máximo de 800 partículas que luego se dividieron en la superficie correspondiente a cada foto evaluada. Los resultados de este análisis se pueden observar en la Figura 24. Como se puede ver, la cantidad de partículas disminuye progresivamente al disminuir la concentración de Boro cuando los recubrimientos se depositan a 20 °C; cuando se aumenta la temperatura, los recubrimientos de 1Re:1.7B disminuyen su cantidad de partículas, debido probablemente al aumento en la movilidad de los ad-átomos que se da cuando se incrementa la temperatura, produciendo más sitios de nucleación para que las partículas se cristalicen. Por otro lado, los recubrimientos de 1Re:1.5B elaborados a 20 °C presentan menos partículas que los recubrimientos elaborados a 400 °C, debido probablemente a que estos últimos recubrimientos presentaban menores porcentajes de desprendimiento y, en consecuencia, al perder menos recubrimiento conservan las partículas formadas sobre ellos.

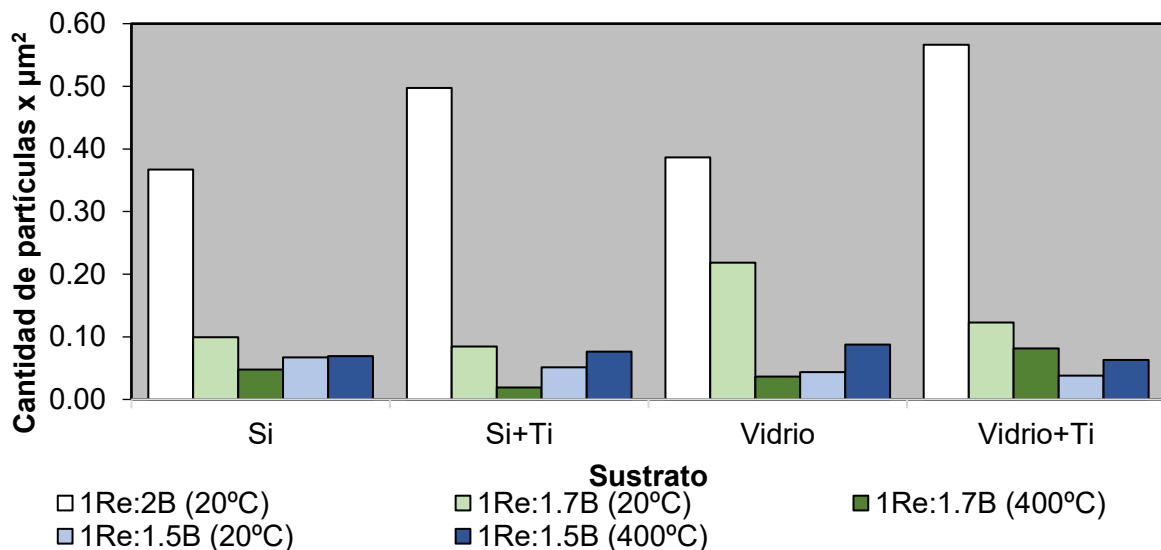


Figura 24. Partículas por micrómetro cuadrado de todos los recubrimientos depositados.

La Figura 25 muestra una micrografía analizada de un recubrimiento de composición 1Re:1.5B.

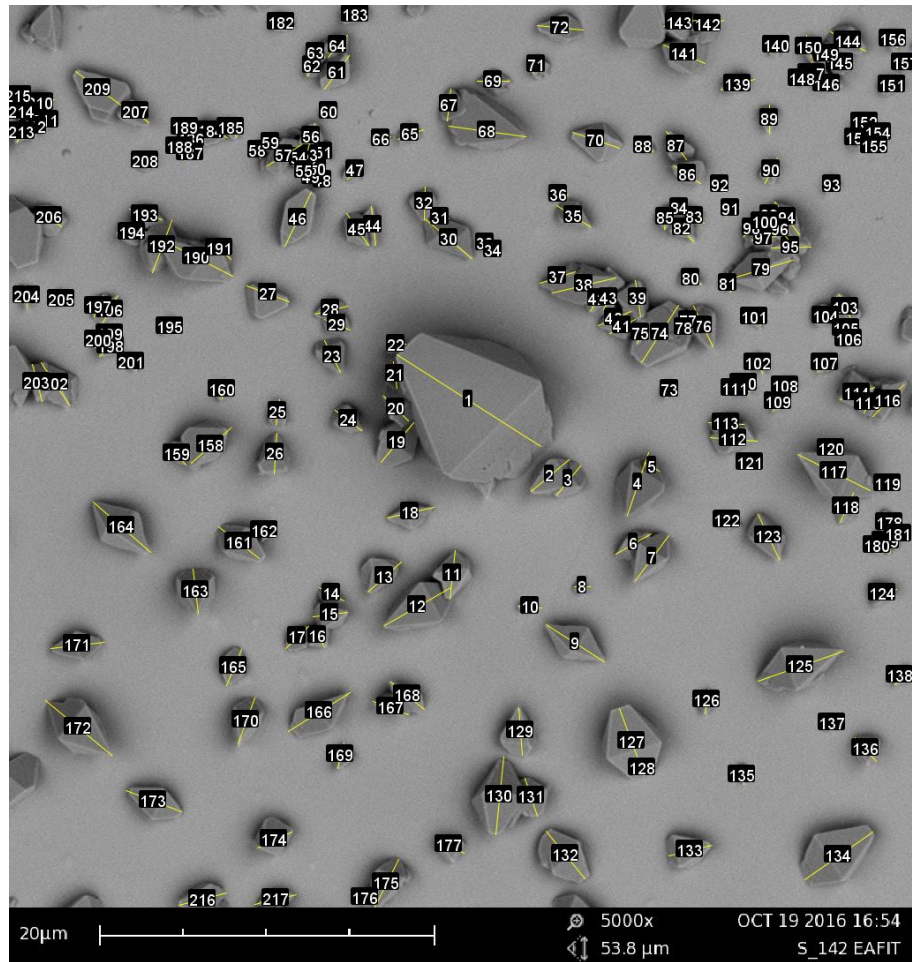


Figura 25. Partículas analizadas en una micrografía del recubrimiento de 1Re:1.5B a 20 °C.

La distribución de tamaños de partículas de cada recubrimiento se determinó midiendo en Image J el tamaño individual de cada una de las partículas contenidas en las fotos analizadas (ver Figura 25) y graficando la distribución de dichos tamaños en el software Origin PRO como se puede observar en la Figura 26, en la cual se nota que todos los recubrimientos presentan el mayor porcentaje de partículas entre 1 y 3 μm de diámetro. Este es un tamaño muy grande si se compara con el espesor de los recubrimientos depositados (entre 400 y 800 nm) lo que indica que la estructura de los recubrimientos es heterogénea.

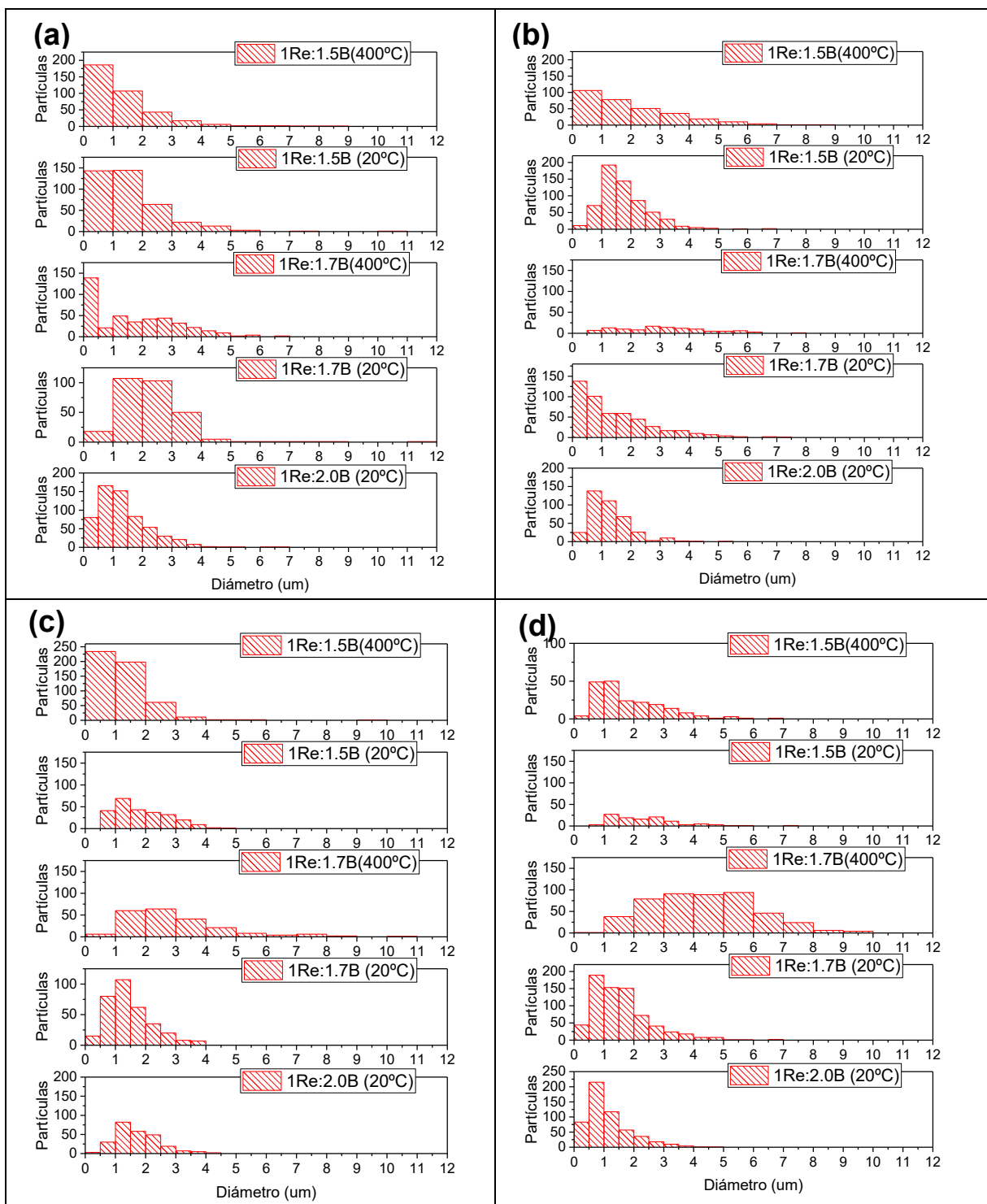


Figura 26. Distribución de tamaños de partículas sobre las superficies de los recubrimientos depositados sobre sustratos de: (a) Silicio, (b) Silicio y Titanio, (c) Vidrio y (d) Vidrio y Titanio.

III.4.3 Tamaños de grano

La determinación de los tamaños de grano de los recubrimientos se realizó al tomar 3 micrografías MFA en áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}$ que solo pudieron lograrse para los recubrimientos depositados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre Silicio con capa base de Titanio, debido a que las partículas, colonias de partículas y desprendimientos observados en los análisis anteriores impedían el libre movimiento de la punta cantiléver utilizada en MFA. La Figura 27 muestra las imágenes tomadas sobre recubrimientos de 1Re:1.7B y 1Re:1.5B, donde se puede observar que los recubrimientos presentan una estructura granular, típica de los recubrimientos depositados por magnetrón *sputtering*.

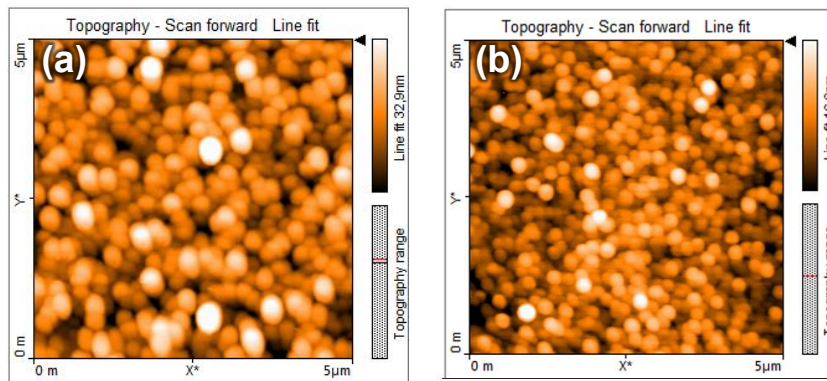


Figura 27. Micrografía MFA de los recubrimientos sobre sustratos de Silicio y Titanio: (a)1Re:1.7B ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) y (b)1Re:1.5B ($400 \text{ }^\circ\text{C}$).

La Figura 28 muestra los tamaños de grano encontrados para los dos recubrimientos analizados, donde se puede observar que el tamaño de grano incrementa con el contenido de Boro, lo cual puede deberse a que la matriz del recubrimiento tiene un comportamiento similar al de las partículas medidas. A partir de estos hallazgos se puede inferir que, al aumentar el contenido de Boro, los granos se aglomeran para formar granos más grandes que finalmente se convierten en las partículas observadas en la Figura 17 y en la sección III.4.2.

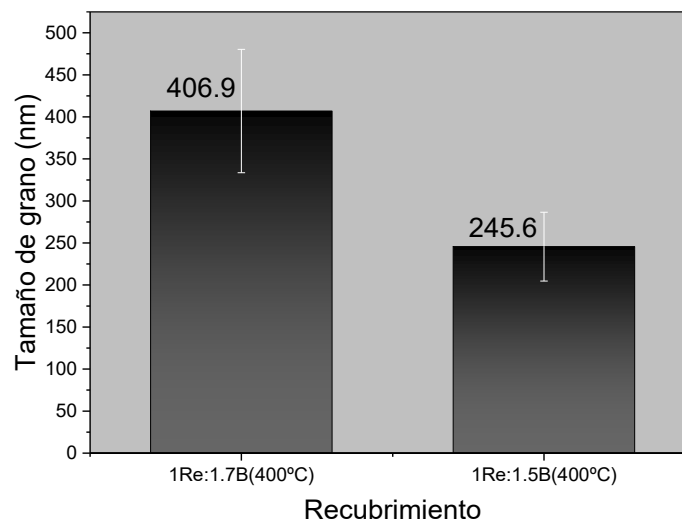


Figura 28. Tamaño de grano de los recubrimientos de 1Re:1.7B y 1Re:1.5B elaborados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.4.4 Rugosidad

Debido a las limitaciones asociadas a la sensibilidad de la técnica de MFA no se pudo medir la rugosidad de los recubrimientos, como ya se mencionó en la sección III.4.3. Sin embargo, el microscopio Phenom está equipado con una herramienta de software que permite realizar medidas de rugosidad por un método de reconstrucción tridimensional utilizando un perfil de imágenes tomadas por MEB, como se ilustra en la Figura 29.

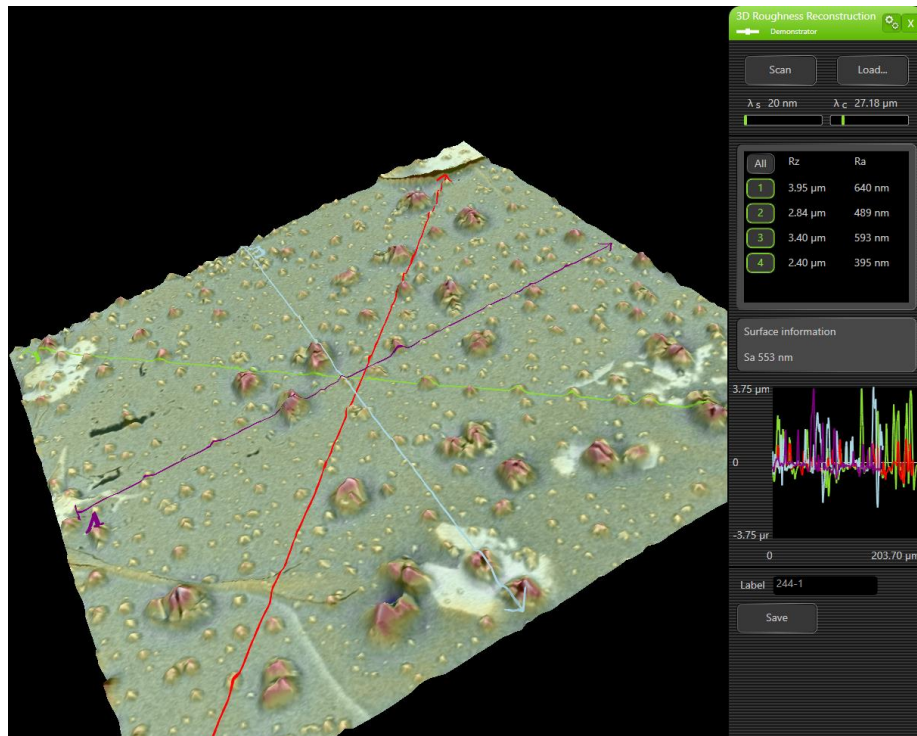


Figura 29. Reconstrucción tridimensional de las características superficiales de un recubrimiento de 1Re:1.7B(20 °C) realizadas con la aplicación “3D Roughness Reconstruction” del Phenom G2.

Se identificó que la rugosidad promedio (Ra) obtenida para las diferentes muestras se encuentra entre 500 y 1000 nm como se puede observar en la Figura 30. Estos valores de rugosidad son muy grandes para recubrimientos depositados por *sputtering*, en los que típicamente se obtienen rugosidades promedios (Ra) del orden de 5 nm [122], [125]–[130], lo cual puede estar asociado a que las medidas de rugosidades se realizaron días después de la deposición de los recubrimientos, permitiendo así la presencia de partículas, colonias de partículas y desprendimientos encontrados en los resultados anteriormente mostrados, explicando así que en algunos casos la rugosidad de los recubrimientos supera el espesor medido (espesores medidos inmediatamente se realizó la deposición). Por otro lado, a partir de los resultados de la rugosidad se puede decir que los recubrimientos depositados con 400 °C presentan una rugosidad más baja que la encontrada en los recubrimientos depositados a 20 °C, como observa en la Figura 30.

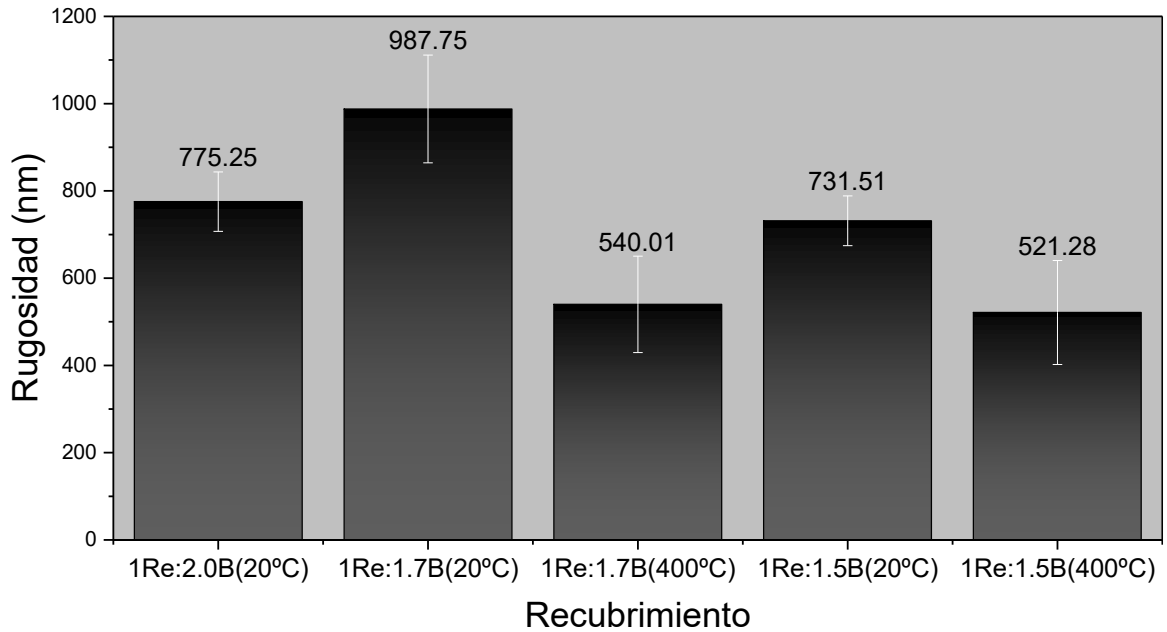


Figura 30. Rugosidad de los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio con capa de Titanio a 2 horas de proceso.

III.4.5 Tratamiento térmico

Como se pudo observar en la Figura 16 los recubrimientos con recocido presentan a simple vista zonas de desprendimiento del mismo, lo cual también se pudo identificar en las micrografías tomadas en MEB donde se observó el sustrato con presencia de partículas como se muestra en la Figura 31 y las cuales cuentan con las mismas características de aquellas presentadas en la sección III.4.2 de este documento. La presencia de algún tipo de matriz, diferente al sustrato, fue casi nula y muy puntual (ver Figura 32).

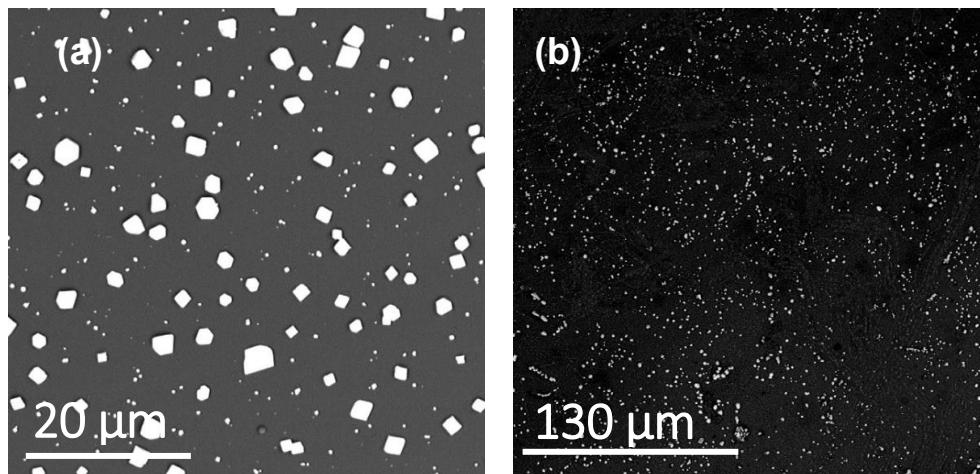


Figura 31. Morfología de los recubrimientos con tratamiento de recocido: (a) Recubrimiento 1Re:1.7B(20°C) a 5000X, (b) Recubrimiento 1Re:1.5B(400°C) a 1000X.

La Figura 32 muestra algunas zonas donde sí se pudo identificar la presencia de la matriz de los recubrimientos, pero como se puede observar, cada recubrimiento tuvo una morfología diferente después del recocido. Este comportamiento se puede explicar en la diferencia entre el porcentaje de desprendimiento y la cantidad de partículas que los recubrimientos tenían inicialmente, y como se puede observar el recocido sirvió satisfactoriamente cuando la matriz del recubrimiento no se desprendía del sustrato.

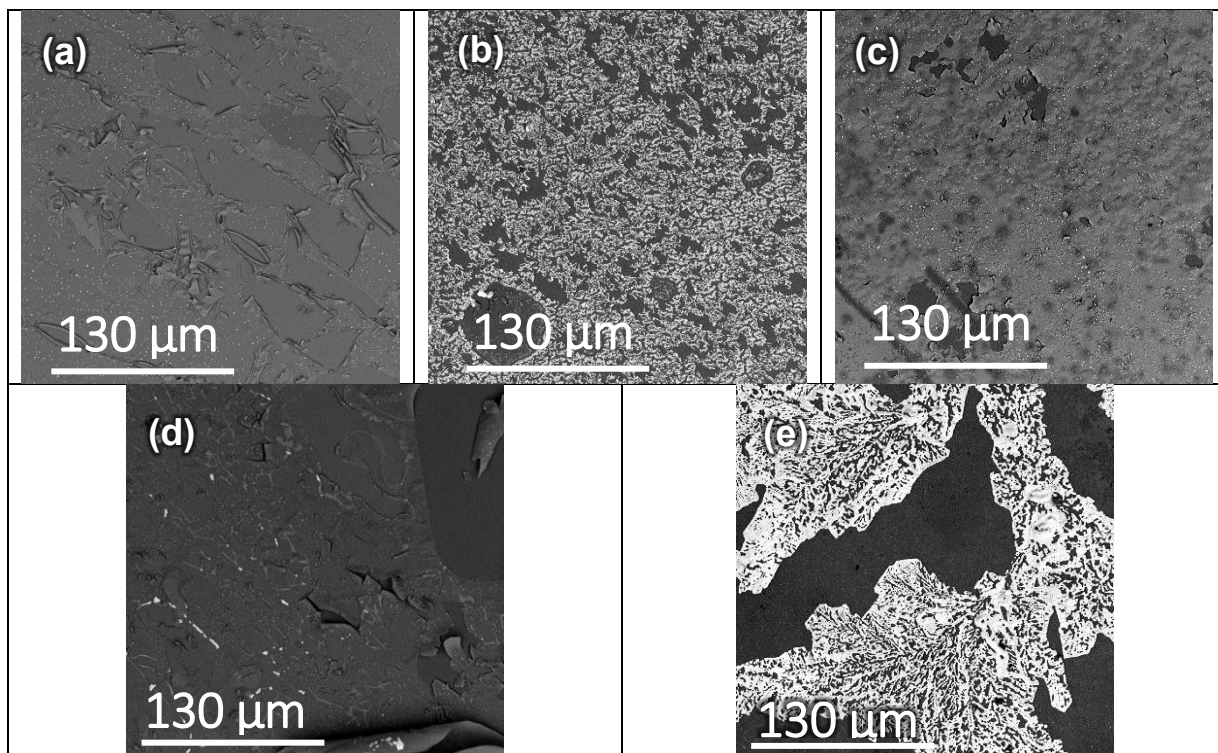


Figura 32. Recubrimientos después del tratamiento de recocido en presencia de atmósfera de Argón: (a) 1Re:2B(20 °C), (b) 1Re:1.7B(20 °C), (c) 1Re:1.7B(400 °C), (d) 1Re:1.5B(20 °C) y (e) 1Re:1.5B(400 °C).

III.5 Composición química de los recubrimientos

La composición química de los recubrimientos sintetizados se analizó por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) sobre 3 diferentes zonas de los recubrimientos: (1) sobre la matriz de los recubrimientos, (2) sobre las partículas de los recubrimientos y (3) haciendo barridos de áreas en la superficie de los recubrimientos. Estos ensayos se realizaron solamente para los recubrimientos depositados sobre Silicio con el fin de eliminar la posibilidad de detección del Titanio de la capa base y por lo tanto evitar el efecto de su aparición en la composición de los recubrimientos. Por otro lado, se hicieron los ensayos solamente en los recubrimientos depositados a 20 °C pues el porta-muestras utilizado en el dispositivo EDS del microscopio electrónico de transmisión no aguanta 400 °C (rejilla de cobre con recubrimiento de carbono). La Figura 33 ilustra las diferentes zonas analizadas en los recubrimientos.

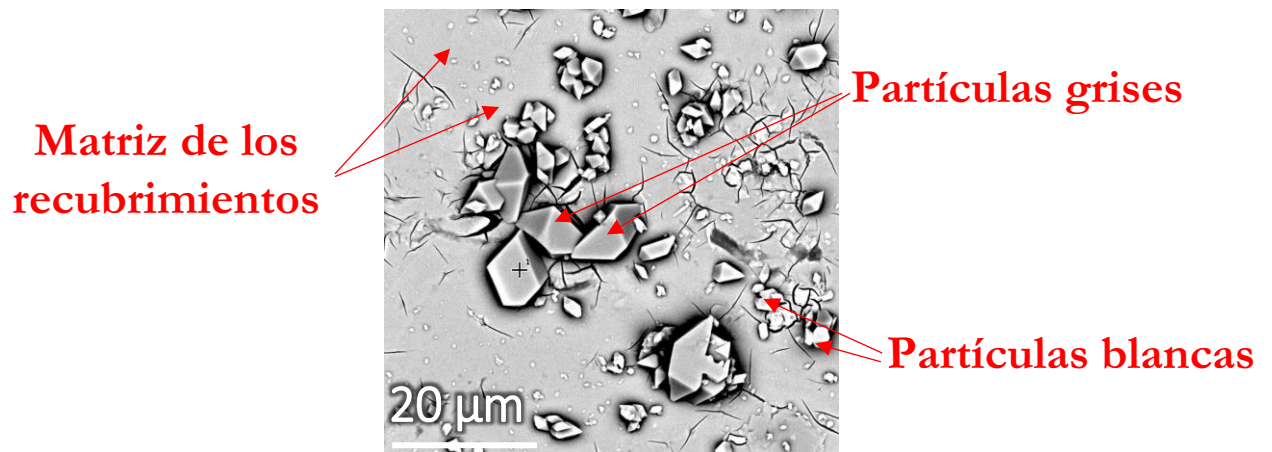


Figura 33. Zonas analizadas en EDS para los recubrimientos depositados.

Para cada uno de los recubrimientos depositados se realizaron 3 barridos en zonas aleatorias del recubrimiento. La Figura 34 muestra uno de los barridos composicionales realizados en el recubrimiento de 1Re:2B, en el que se observa la presencia de Renio, Boro, Silicio y Oxígeno. El alto contenido de Silicio en la matriz del recubrimiento se debe a que la matriz tiene un espesor inferior comparado con el de las partículas como se pudo observar en las medidas de rugosidad, y esta diferencia de espesor permite una mayor penetración del haz de electrones utilizado en EDS en la matriz del recubrimiento respecto a las partículas, logrando penetrar más en el sustrato.

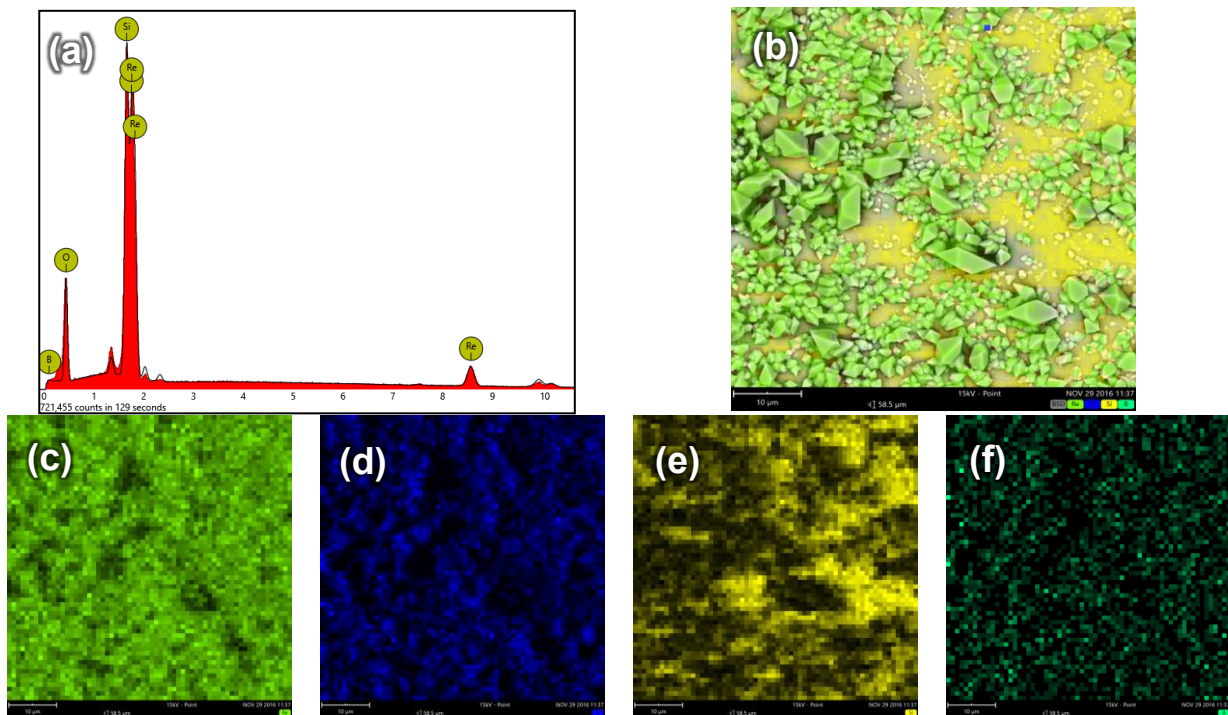


Figura 34. Barrido por EDS realizado a un recubrimiento de 1Re:2B(20 °C): (a) Espectro de EDS, (b) Micrografía composicional del recubrimiento, (c) Renio en el recubrimiento, (d) Oxígeno en el recubrimiento, (e) Silicio en el recubrimiento y (f) Boro en el recubrimiento.

Los resultados de los análisis composicionales para cada una de las zonas analizadas se presentan en la Figura 35. De acuerdo con estos resultados, las películas depositadas tienen un alto contenido de Oxígeno, el cual se puede atribuir a una posible oxidación del recubrimiento como consecuencia de estar en contacto con el aire y posiblemente también pueden provenir de una capa superficial de SiO_2 , que se forma en superficies de Silicio, como la del sustrato, cuando entran en contacto con el aire. Por otro lado, las variaciones en los porcentajes de Silicio se deben a que los recubrimientos depositados tuvieron diferentes espesores, permitiendo en mayor o menor medida la penetración de los haces de electrones hasta llegar al sustrato. Se observa también que las partículas grises presentan un contenido de Boro superior al revisado en otras zonas de los recubrimientos, la única excepción se ve en el recubrimiento a 1Re:1.5B y se puede atribuir al alto porcentaje de desprendimiento observado en la sección III.4.1 de este documento.

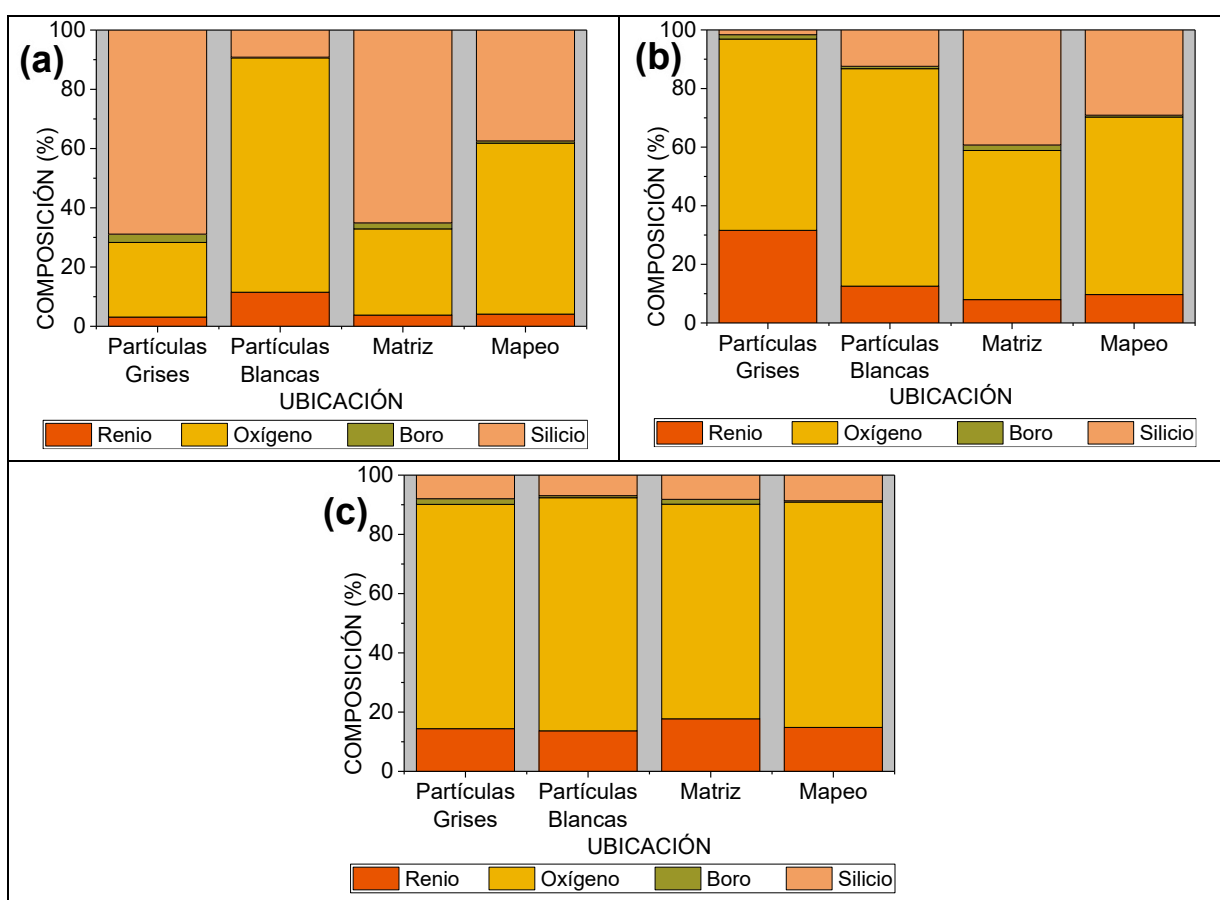


Figura 35. Composición atómica de los recubrimientos depositados: (a)1Re:2B, (b)1Re:1.7B y (c)1Re:1.5Re.

A partir de los resultados por EDS se calcularon las relaciones molares de cada uno de los recubrimientos con el fin de compararlas con las relaciones molares calculadas mediante las velocidades de pulverización. La Figura 36 muestra las relaciones molares Re:B calculadas, y en ella se puede observar un aumento en la concentración de Boro al aumentar la cantidad de Boro pulverizado, haciéndose notorio un drástico cambio en la composición esperada de acuerdo con los cálculos

realizados en la sección III.1, hecho que se puede explicar porque en los cálculos de las velocidades de pulverización, solo se calculó la cantidad de material pulverizado, y no se tuvieron en cuenta las interacciones que puede haber entre el sustrato y las partículas formadas. Por otro lado, la pérdida de material debido a una posible oxidación puede ser también en parte responsable del poco contenido de Boro hallado.

De acuerdo con los resultados de EDS, se puede concluir que faltó una gran cantidad de átomos de Boro para poder alcanzar las relaciones molares propuestas en la sección III.1. Si se toma, por ejemplo, una relación molar de 1Re:2B se deben de utilizar al menos 4 veces más fuentes de Boro que las utilizadas en este estudio.

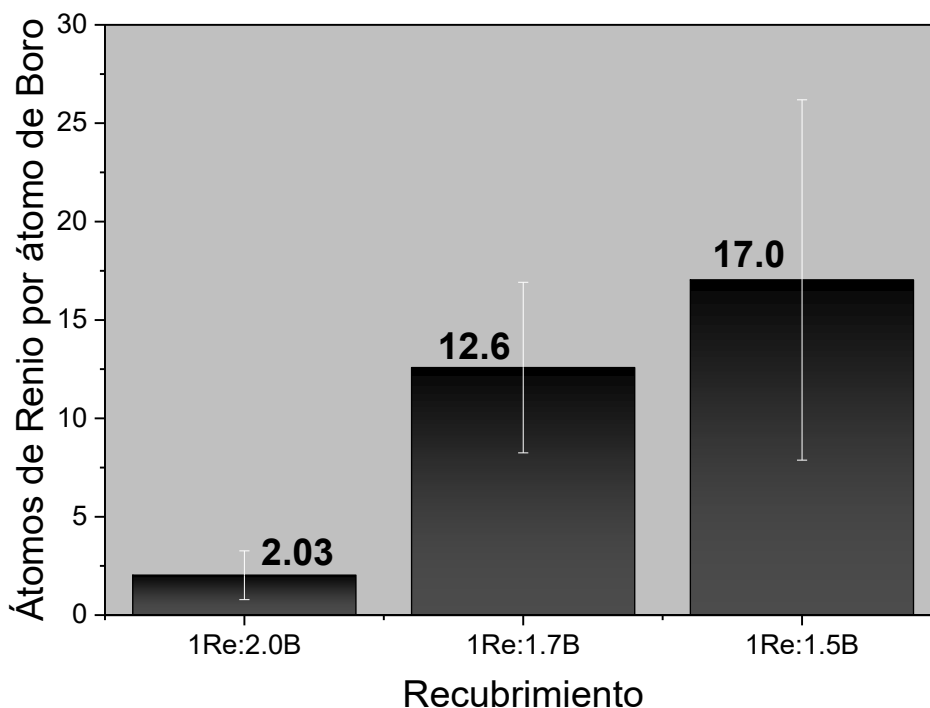


Figura 36. Relaciones Renio: Boro en los recubrimientos depositados.

Adicionalmente, se realizaron medidas con un dispositivo EDS acoplado al microscopio electrónico de transmisión, logrando identificar las composiciones de las partículas analizadas durante los ensayos MET. Las partículas en los ensayos MET se dividieron entre: (a) partículas depositadas directamente sobre una rejilla de cobre y (b) partículas suspendidas en alcohol para luego ser depositadas en una rejilla de cobre. La Figura 37 muestra los resultados de las medidas tomadas por EDS en los dos tipos de partículas. De acuerdo con estos resultados las partículas analizadas tienen un mayor contenido de Boro respecto al obtenido en los análisis anteriores (ver Figura 36). Una posible explicación para esto es que el Boro se encapsula en las partículas de los recubrimientos analizados, y como la resolución del EDS utilizada en MET es mayor que la del EDS utilizada en MEB, se puede calcular con mayor precisión el contenido de Boro de las muestras.

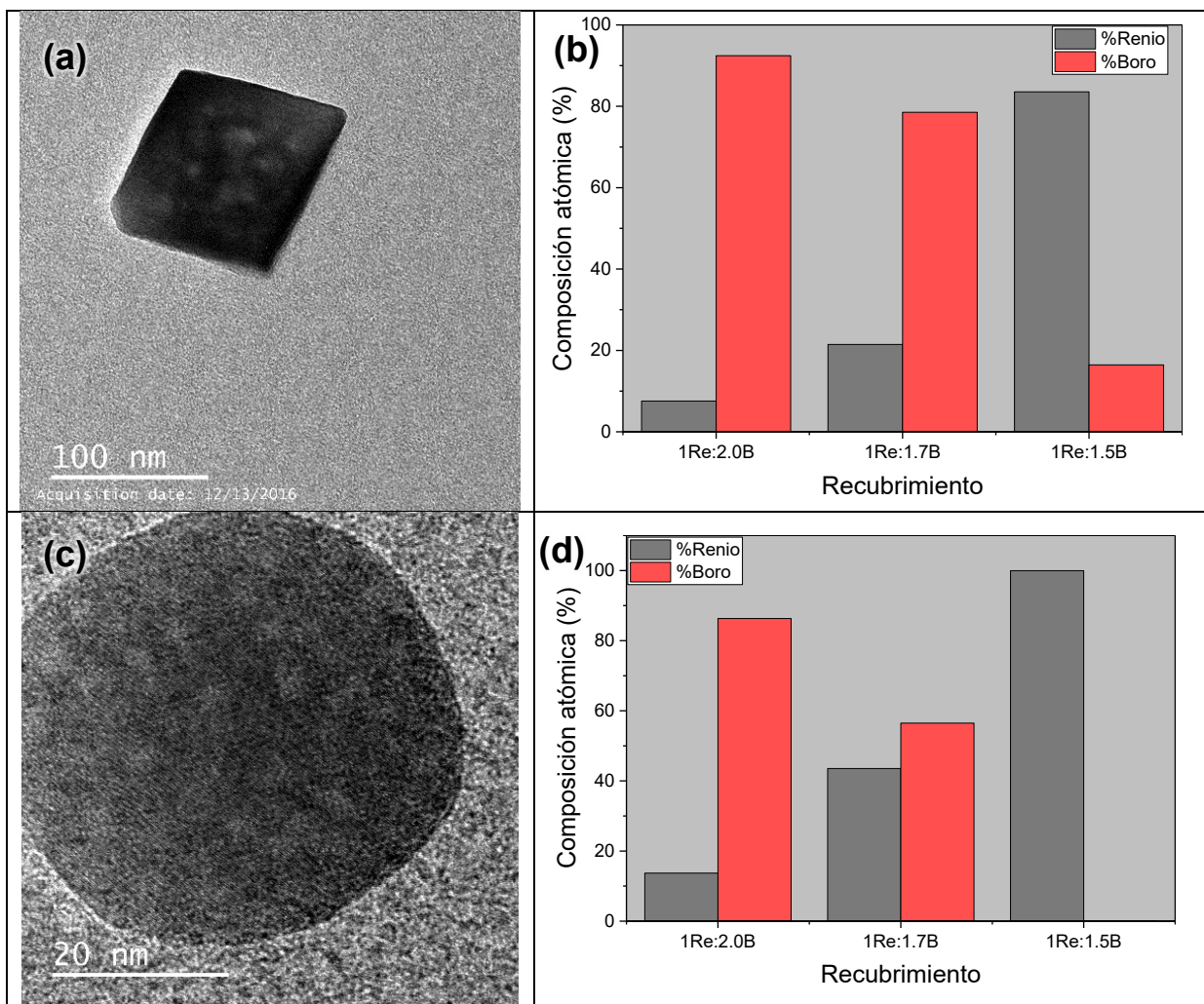


Figura 37. Tipos de partículas analizadas en MET mediante EDS: (a) y (b) análisis de partículas depositadas sobre una rejilla de cobre, (c) y (d) análisis de partículas disueltas en alcohol y depositadas sobre una rejilla de Cobre.

III.6 Propiedades estructurales de los recubrimientos

Las propiedades estructurales de los recubrimientos depositados se analizaron mediante la realización de ensayos por Difracción de Rayos X, Dispersión Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión. Se escogieron estas técnicas porque los resultados encontrados son complementarios entre sí, y permiten con toda seguridad concluir las fases presentes en los materiales analizados.

III.6.1 Difracción de rayos X

Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron a los recubrimientos depositados sobre Silicio y sobre Silicio con capa base de Titanio, debido a que los sustratos de vidrio son de estructura amorfa y esto puede crear grandes interferencias en los espectros característicos de los recubrimientos. Adicionalmente, los ensayos se realizaron por medio de la técnica de haz rasante pues esta permite obtener difractogramas de películas delgadas evitando en lo posible detectar algún aporte por parte del

sustrato (la penetración del haz de rayos X sobre la muestra a analizar es del orden de nanómetros), sin embargo, a veces los recubrimientos son tan delgados que es muy difícil aislar completamente los picos característicos de sus sustratos, por este motivo se hicieron los ensayos por rayos X inicialmente sobre el sustrato de Silicio y el Sustrato con película de Titanio para tomar en cuenta el aporte de los espectros de los sustratos en los de los recubrimientos. Todos los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones y solamente se varió el ángulo rasante dependiendo de los espesores aproximados de las películas. Por otra parte, todos los espectros analizados fueron normalizados frente al pico más alto de los difractogramas para facilitar su análisis y mejorar la visualización de los espectros con los conteos de intensidad más bajos. La Figura 38 muestra los difractogramas obtenidos para los dos sustratos utilizados, para la identificación de los picos se utilizaron los patrones: 01-080-2148 (SiO_2 [131]), 00-039-0973 (Si [132]), 98-005-3784 (Ti [133]), 98-005-2460 (Si [134]) y 01-086-2332 (SiO_2 [135]) de las bases de datos ICOD y ICSD.

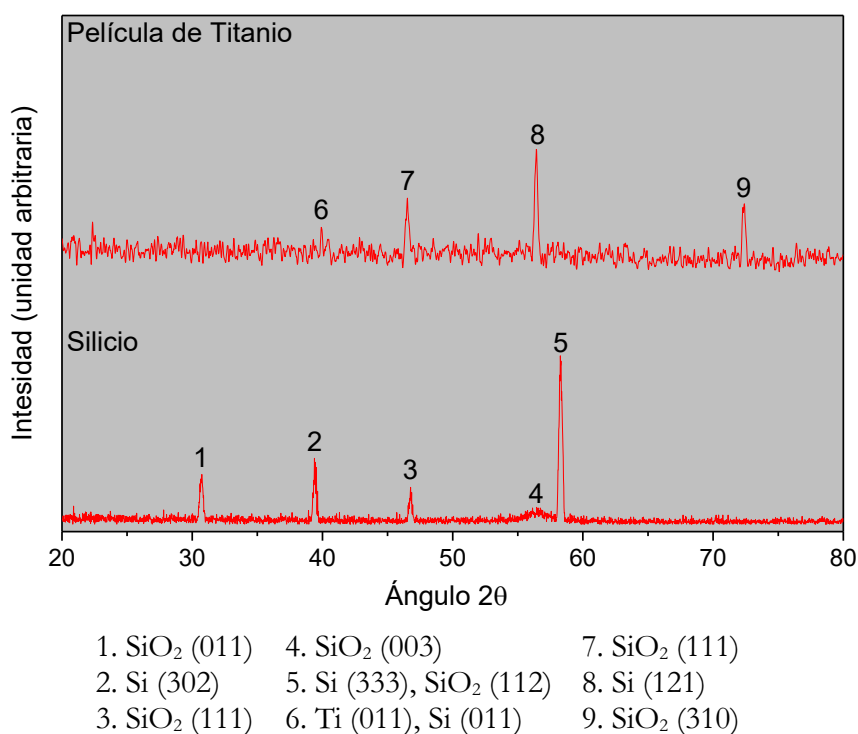


Figura 38. Difractogramas de los sustratos utilizados.

En la Figura 38 se puede observar que el sustrato de Silicio tiene 2 tipos de fases cristalinas: Silicio (Si) y Óxido de Silicio (SiO_2). El SiO_2 se encontró debido a la presencia de una delgada capa superficial en el Silicio formada naturalmente en presencia del oxígeno atmosférico y el Silicio encontrado es aportado por el sustrato. Se puede observar además la presencia de Ti, Si, y SiO_2 en el difractograma del sustrato con capa base de Titanio, donde el Si y SiO_2 son aportados por el sustrato mientras el Ti es aportado por la capa base. Por otro lado, el difractograma de la capa de Titanio tiene un espectro con ruido, el cual es atribuido a estructuras amorfas, concluyéndose que el Titano depositado no es completamente cristalino.

Igualmente se analizaron películas delgadas de recubrimientos de Renio y Boro depositados sobre sustratos de silicio y sobre una película de Titanio como capa base. La Figura 39 presenta los difractogramas analizados de dichas muestras utilizando los patrones de las bases de datos ICSD y ICOD: 00-045-1374 (SiO_2 [136]), 98-010-9248 (Re [137]), 98-065-3278 (Ti [138]), 00-035-1158 (Si [139]), 98-015-4610 (TiO_2 [140]) y 98-010-9036 (Si [141]). Allí se observa que el Renio depositado es completamente cristalino y de estructura hexagonal, mientras que el Boro tuvo un comportamiento típico de una estructura amorfa al observarse ruido y sólo picos pertenecientes al Silicio y TiO_2 superficial de la capa de titanio.

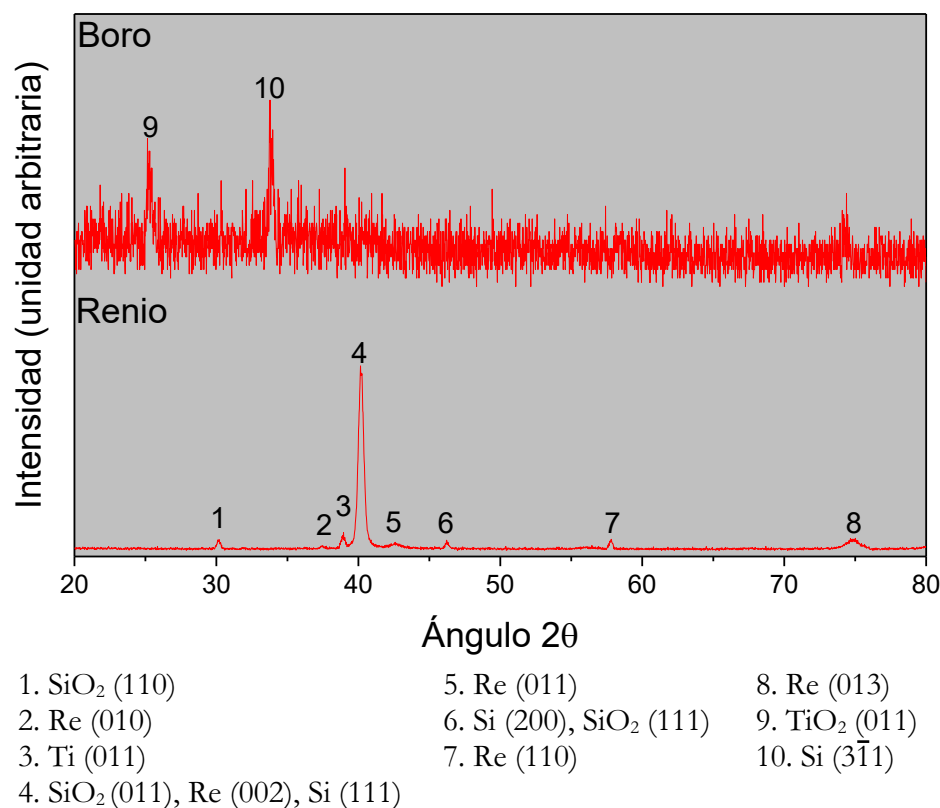
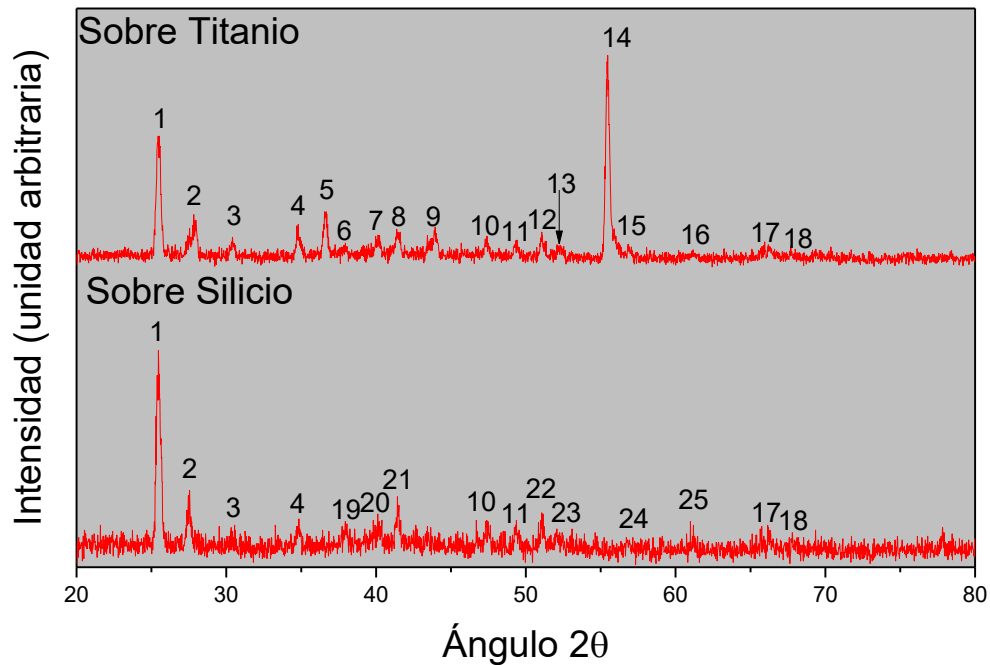


Figura 39. Difractogramas de recubrimientos depositados de Boro y Renio sobre sustratos de silicio con capa compatibilizante de Titanio.

Adicionalmente, se presentan en la Figura 40 los difractogramas obtenidos al realizar los análisis de DRX sobre el recubrimiento con el mayor contenido de Boro (1Re:2B) utilizando los patrones de las bases de datos ICSD: 98-006-7822 (ReH_3O_5 [142]), 98-005-3784 (Ti [133]), 98-015-5247 (SiO_2 [143]) y 98-005-2456 (Si [144]). Allí se observa la presencia de las fases cristalinas de Si, SiO_2 y Titanio, los cuales son atribuidos al sustrato de Silicio y Silicio con capa base de Titanio. Igualmente, se identificó la presencia del compuesto ReH_3O_5 (ácido Rénico monohidratado), el cual según la literatura consultada se forma por el contacto entre el Renio, el Oxígeno y la humedad del ambiente y posee una coloración amarilla [145], lo que podría explicar el aspecto que toman los recubrimientos después de 1 semana de haber sido depositados (ver Figura 19).



- | | | |
|---|--|--|
| 1. ReH_3O_5 (112) | 10. ReH_3O_5 (031) | 18. ReH_3O_5 (136) |
| 2. ReH_3O_5 (004) | 11. ReH_3O_5 (215) | 19. ReH_3O_5 (114), Si (001) |
| 3. ReH_3O_5 (020) | 12. ReH_3O_5 (312), Ti (012) | 20. ReH_3O_5 (123), SiO_2 (021) |
| 4. ReH_3O_5 (211) | 13. ReH_3O_5 (224), SiO_2 (111) | 21. ReH_3O_5 (024), Si (010) |
| 5. Ti (002), SiO_2 (101) | 14. SiO_2 (111) | 22. ReH_3O_5 (312) |
| 6. ReH_3O_5 (114) | 15. ReH_3O_5 (321) | 23. ReH_3O_5 (224) |
| 7. ReH_3O_5 (123), Ti (011) | 16. ReH_3O_5 (040), Ti (110) | 24. ReH_3O_5 (321), Si (011) |
| 8. ReH_3O_5 (024) | 17. ReH_3O_5 (028) | 25. ReH_3O_5 (040) |
| 9. ReH_3O_5 (220), SiO_2 (110) | | |

Figura 40. Difractogramas de recubrimientos 1Re:2B (20 °C) depositados sobre Silicio y sobre capa base de Titanio.

Por otro lado, en la Figura 41 se presentan los difractogramas obtenidos para los recubrimientos depositados sobre Silicio y Silicio con capa base de Titanio a una relación molar equivalente a 1Re:1.5B. Para la identificación de los picos se utilizaron los patrones de las bases de datos ICSD, COD y PDF: 96-210-4029 (Re [146]), 98-004-1503 (Ti [147]), 98-004-1474 (SiO_2 [148]), 98-006-7822 (ReH_3O_5 [142]), 98-017-0507 (SiO_2 [149]), 98-005-2456 (Si [144]), 98-010-9025 (Si [150]) y 98-005-3784 (Ti [151]). Allí se puede observar que el recubrimiento de 1Re:1.5B (20 °C) no presentó la estructura del ácido Rénico hidratado, esto se puede explicar por el alto porcentaje de desprendimiento encontrado en este tipo de recubrimientos.

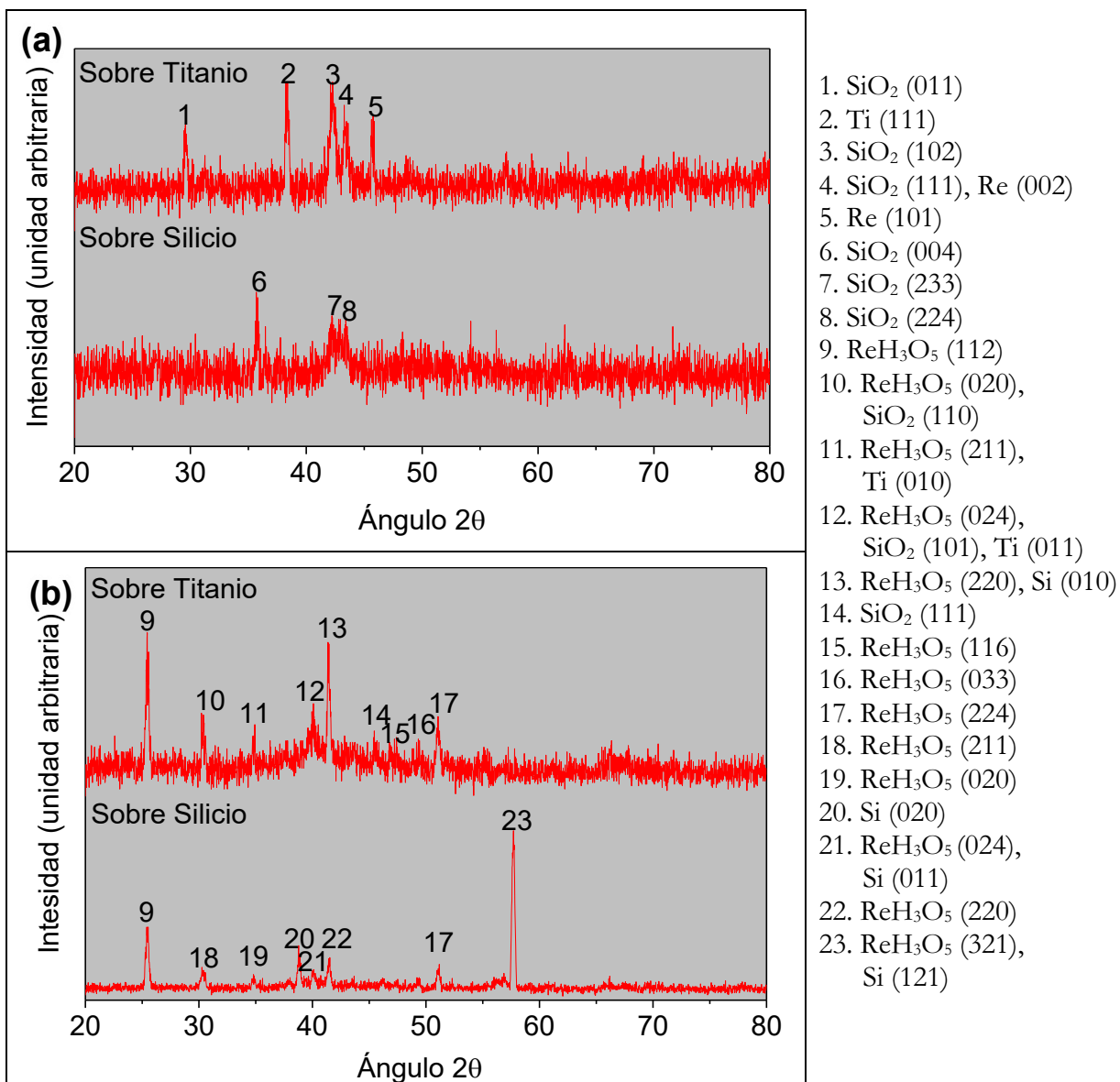


Figura 41. Difractogramas de recubrimientos 1Re:1.5B depositados sobre sustratos de Silicio y capa compatibilizante de Titanio a una temperatura de: (a) 20 °C y (b) 400 °C.

Por último, en la Figura 42 se ilustran los difractogramas obtenidos para los recubrimientos depositados sobre Silicio y Silicio con capa base de Titanio a una relación molar equivalente a 1Re:1.5B. Para la identificación de los picos se utilizaron los patrones de las bases de datos ICSD, COD y PDF: 98-006-7822 (ReH₃O₅ [142]), 98-005-2456 (Si [144]), 98-004-1474 (SiO₂ [148]), 01-088-2321 (Ti [152]), 98-015-5252 (SiO₂ [149]), 98-007-6165 (Ti [147]) y 96-450-7227 (Si [153]). Allí se puede observar que todos los recubrimientos presentan el compuesto ReH₃O₅ junto con fases de Si, SiO₂ y Ti presentes en los sustratos.

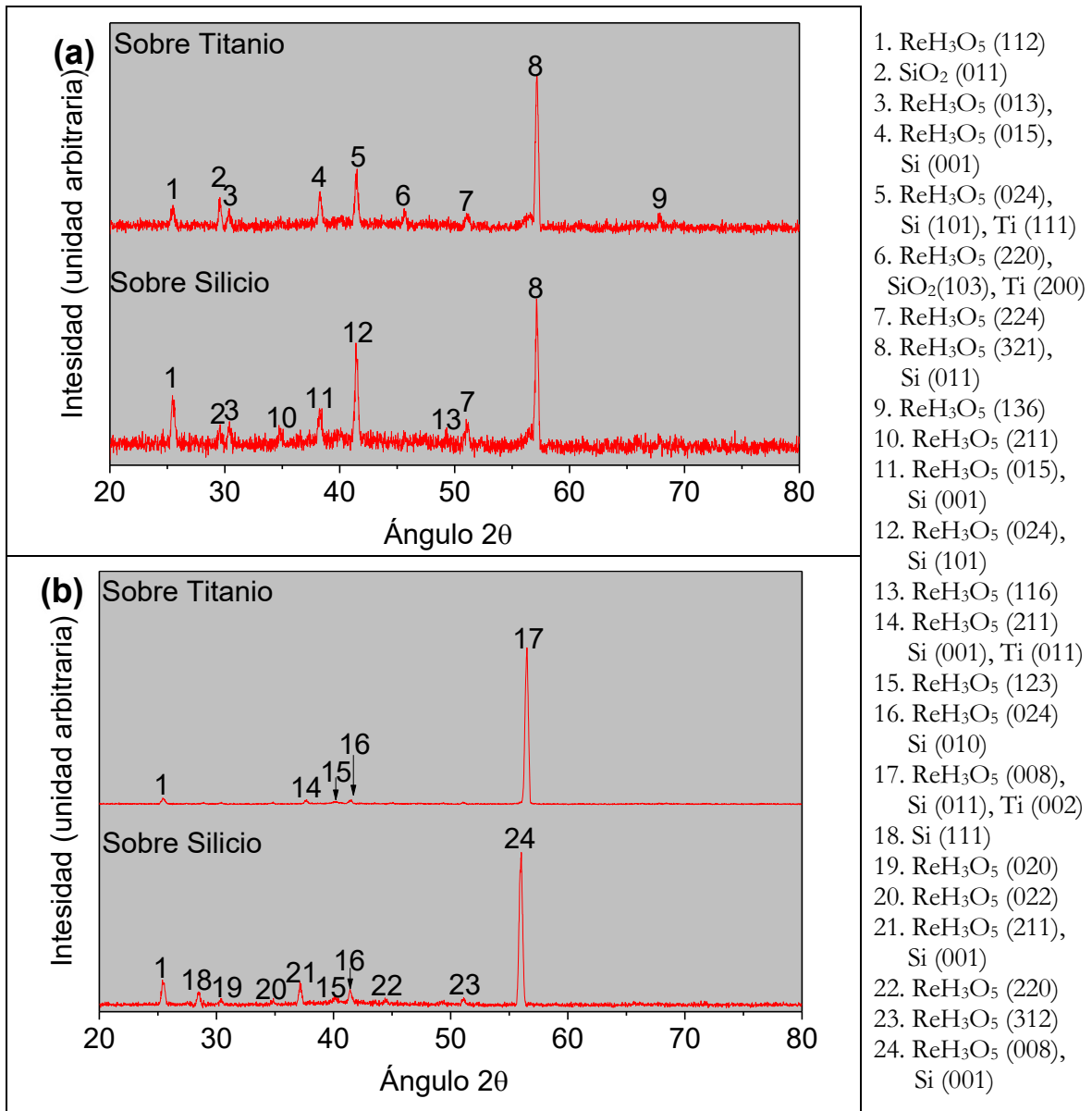


Figura 42 Difractogramas de recubrimientos 1Re:1.7B depositados sobre sustratos de Silicio y capa compatibilizante de Titanio a una temperatura de: (a) 20 °C y (b) 400 °C.

Adicionalmente, en los difractogramas analizados se puede observar que todos los recubrimientos depositados a 400 °C presentan una disminución en el ruido respecto a los recubrimientos a 20 °C, pudiendo atribuir esto a una disminución de las fases amorfas en los recubrimientos debido a un aumento de la movilidad de los ad-átomos en el proceso de síntesis y de la presencia de procesos difusivos que favorecen los procesos de cristalización.

III.6.2 Espectroscopía Raman

Los ensayos de espectroscopía Raman se realizaron para corroborar los resultados obtenidos mediante DRX, pues esta técnica también permite identificar las fases cristalinas que se encuentran en los recubrimientos. Inicialmente se realizaron los ensayos Raman sobre los sustratos para observar sus picos característicos y compararlos con resultados similares reportados en la literatura. La Figura 43 muestra un ensayo realizado sobre los sustratos de Silicio y Silicio con capa base de Titanio, donde se observa un pico ubicado en 520 cm^{-1} que puede ser atribuido al Silicio [154]. Por otro lado, el ensayo realizado sobre Silicio con capa base de Titanio no muestra picos característicos, debido a que no ocurre dispersión Raman de Titanio entre 200 y 2000 cm^{-1} [155].

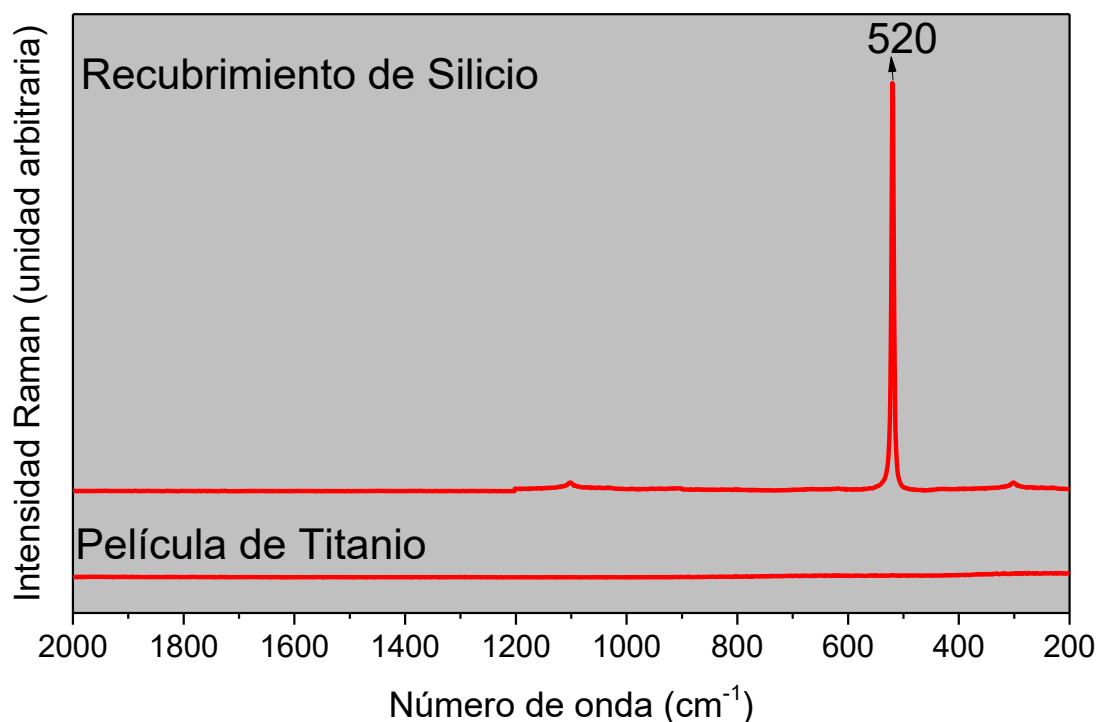


Figura 43. Espectros de micro Raman obtenidos para los sustratos utilizados.

Debido a que la capa base de Titanio no presenta picos en Raman, se analizaron los recubrimientos depositados sobre este sustrato pues no se enmascararían los resultados con los picos del sustrato. En la Figura 44 se presentan los espectros Raman de recubrimientos de Renio y Boro depositados sobre la capa compatibilizante de Titanio, donde se puede observar que el Boro tiene un carácter amorfo pues no se observan los picos característicos de sus fases [156], [157]. Por otro lado, el Renio no presenta picos Raman entre 200 y 2000 cm^{-1} , sin embargo, en el espectro Raman del recubrimiento depositado de Renio, se alcanzan a observar los modos vibracionales internos debidos al ion ReO_4^- en 970 cm^{-1} (ν_1), ($916, 894\text{ cm}^{-1}$) (ν_2) y ($345, 335\text{ cm}^{-1}$) (ν_4), el cual se puede atribuir al óxido rénico VII (Re_2O_7) con una relación señal/ruido equivalente a 1.5 [158].

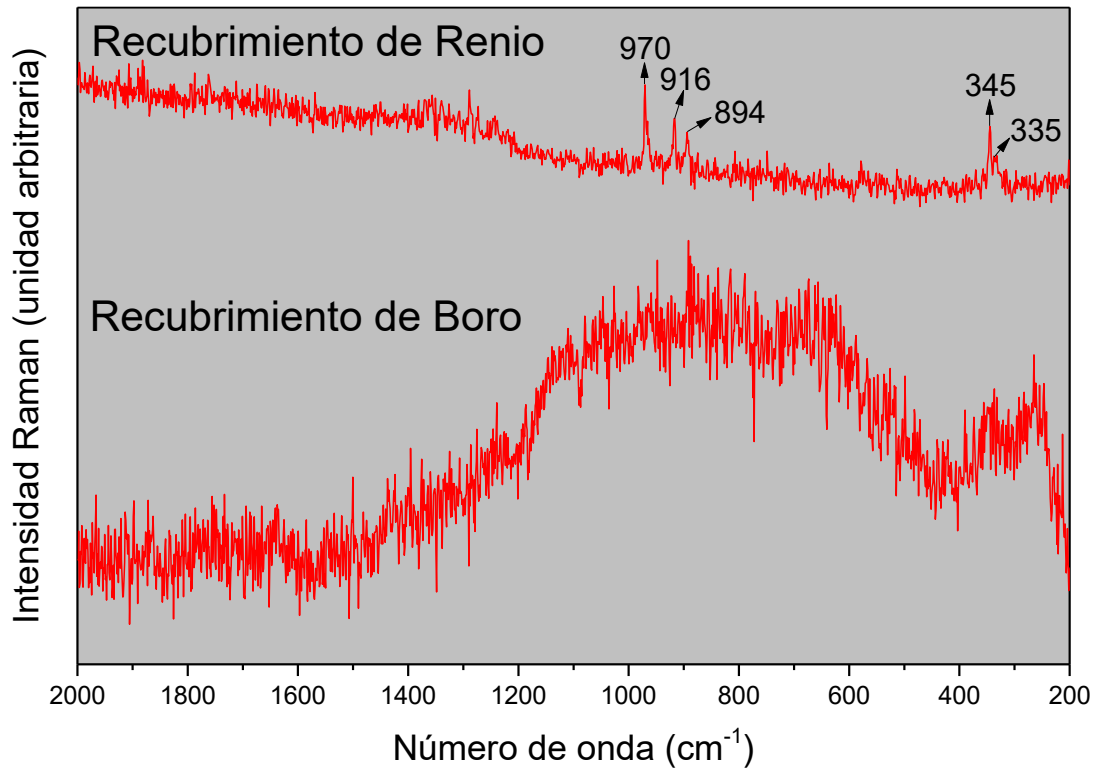


Figura 44. Ensayos micro Raman de recubrimientos de Renio y Boro depositados sobre Titanio.

Asimismo, en la Figura 45, se exponen los espectros Raman obtenidos para los recubrimientos de las mezclas de Renio y Boro, donde se puede observar que todos los recubrimientos presentan la estructura cristalina del ácido rénico hidratado $\text{HReO}_4(\text{H}_2\text{O})$ con una relación señal/ruido equivalente a 42.86 y la cristalinidad de esta fase hidratada se confirma al tener los modos vibracionales de red en 253 , 301 y 305 cm^{-1} [26]. Los modos vibracionales internos debidos al ion ReO_4^- se pueden observar a 968 cm^{-1} (ν_1), (916 , 894 cm^{-1}) (ν_2) y (343 , 336 cm^{-1}) (ν_4), confirmando la presencia de la fase hidratada del ácido rénico [158], [159].

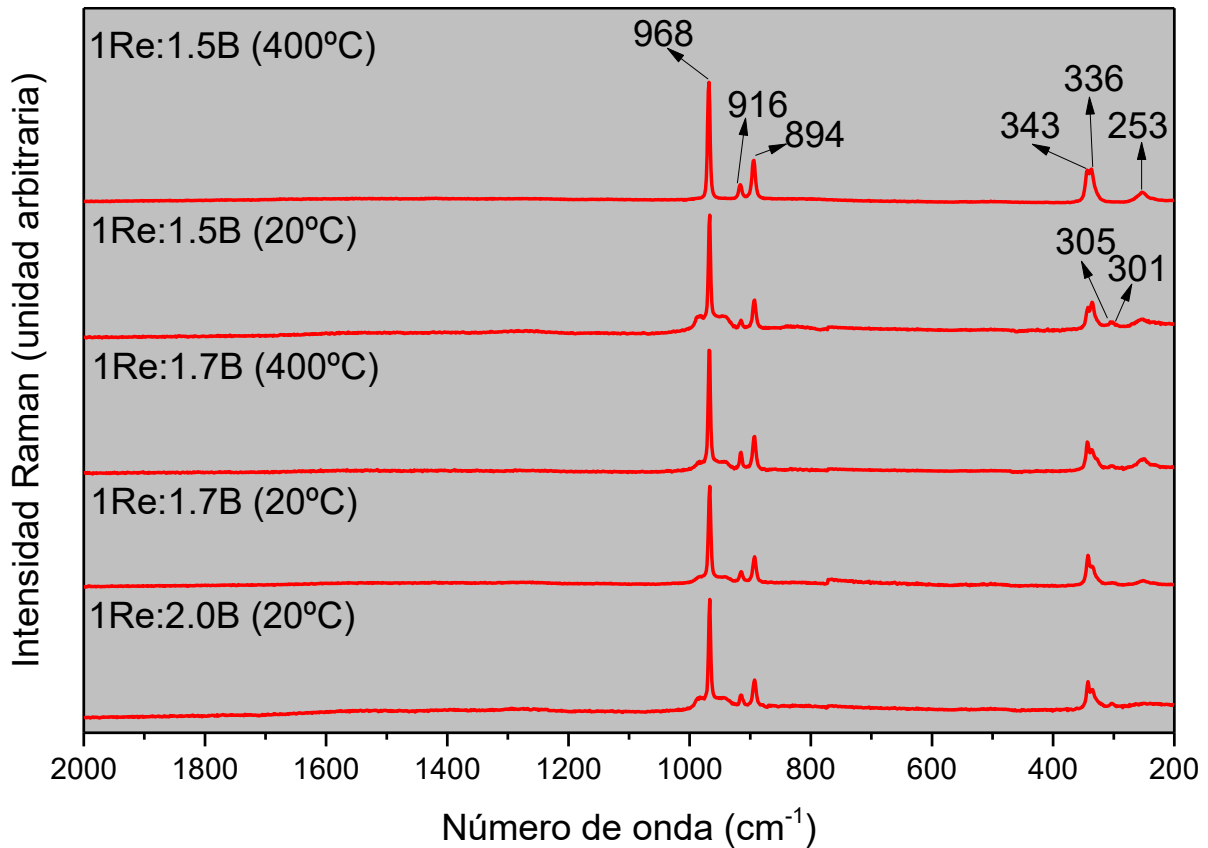


Figura 45. Ensayos micro Raman de los recubrimientos depositados sobre la película de Titanio.

Por otra parte, si se compara la relación señal/ruido de estos recubrimientos (42.86) con la relación del recubrimiento de Renio (1.50), se identifica que en los recubrimientos de mezclas hay una alta concentración de Re_2O_7 comparado con el recubrimiento de Renio, donde la baja concentración del compuesto Re_2O_7 detectado en el recubrimiento de Renio se puede atribuir a una capa muy delgada formada a partir del contacto del Renio con el Oxígeno del aire. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos a partir de DRX, en los cuales no se evidenció la presencia de Re_2O_7 en los recubrimientos de Renio, debido a la baja concentración, pero si se evidenció en los recubrimientos de mezclas. En conclusión, los ensayos por DRX fracasaron en la identificación de las fases Re_2O_7 y $\text{HReO}_4(\text{H}_2\text{O})$ de los recubrimientos de Renio y 1Re:1.5B (20°C), mientras que los ensayos Raman permitieron encontrar dichos compuestos en estas muestras. Estos hallazgos no son extraños, puesto que la literatura científica reporta diferencias en la tasa de éxito de identificación para ambos métodos, dependiendo del tipo de material y se recomienda el uso de ambos para la caracterización de fases de este tipo de materiales [160]–[162].

III.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se estudió la estructura de los recubrimientos mediante MET para corroborar lo identificado en los ensayos por DRX y Raman. La preparación de la muestra para los recubrimientos se realizó de dos maneras: (a) depositando el recubrimiento directamente sobre rejillas de cobre y (b) utilizando un baño en alcohol isopropílico con ayuda de ultrasonido para desprender y suspender el recubrimiento en una solución que luego se depositó en una rejilla de cobre. Se utilizaron ambos métodos debido a que el procedimiento convencional de pulido no permitía obtener una muestra adecuada para observaciones en MET a causa de la facilidad de desprendimiento que presentaron los recubrimientos desde su síntesis. Por otra parte, debido a que la rejilla de cobre posee una película de Carbono se decidió realizar el análisis solamente depositando recubrimiento a 20 °C, ya que depositar recubrimiento sobre la rejilla a mayor temperatura conducía al riesgo de destruir la película de carbono de ésta.

La Figura 46 presenta dos imágenes de MET del recubrimiento de 1Re:1.5B preparadas por los dos métodos mencionados anteriormente. Como se puede ver, los dos métodos de preparación dan a lugar dos tipos diferentes de morfología: en general los recubrimientos depositados directamente sobre la rejilla de Cobre presentan partículas similares a las encontradas en MEB, mientras que los recubrimientos disueltos en alcohol dan lugar a partículas aglomeradas.

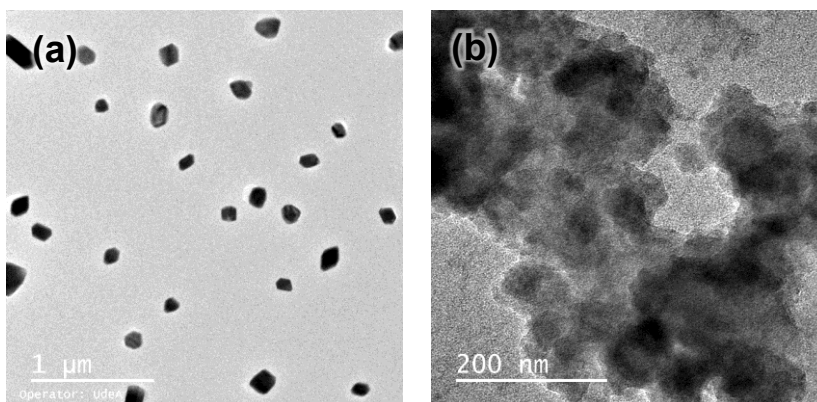


Figura 46. Micrografías MET del recubrimiento 1Re:1.5B (20 °C): (a) recubrimiento directamente depositado sobre una rejilla de Cobre, y (b) recubrimiento disuelto en solución de alcohol y depositado sobre rejilla de Cobre.

a) Recubrimientos depositados sobre una rejilla de Cobre

La preparación del recubrimiento directamente depositado sobre la rejilla de cobre se realizó de acuerdo con las velocidades de deposición obtenidas en la sección III.2, encontrándose que para obtener un recubrimiento entre 20 y 50 nm se debe de realizar el proceso de deposición en tiempos entre 3 y 5 minutos dependiendo de la relación molar deseada para cada recubrimiento. La Figura 47 muestra las micrografías de las partículas depositadas directamente sobre la rejilla de Cobre, observándose que la difracción de electrones presenta anillos de carácter difuso, atribuyéndose esto a que las partículas analizadas en las secciones III.4 y III.5 son partículas ricas en Boro pero de carácter amorfo lo que explicaría por qué no se pudo encontrar recubrimientos a base de Renio y Boro en los DRX.

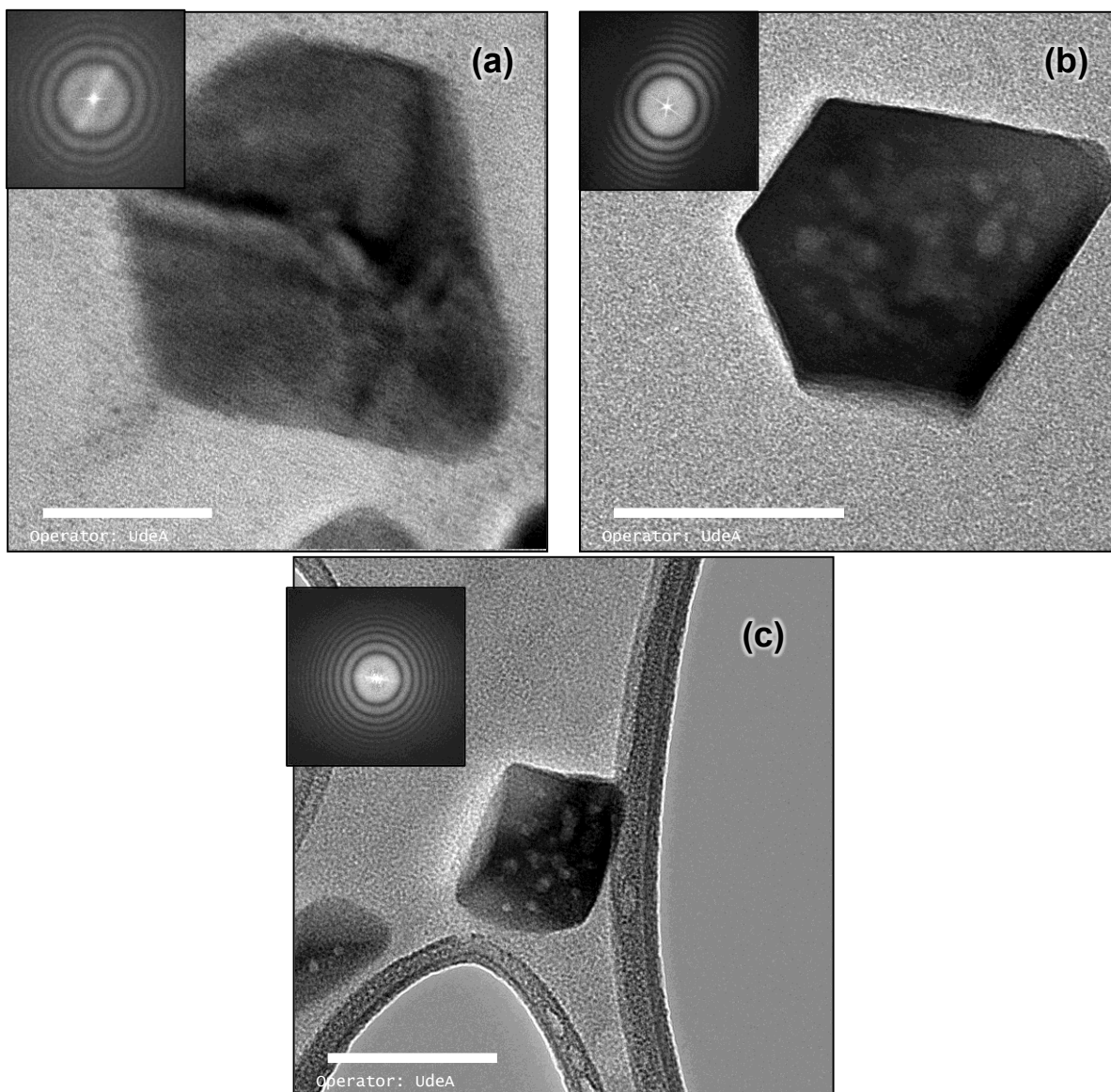


Figura 47. Recubrimientos directamente depositados a 20 °C sobre una rejilla de Cobre:
 (a) 1Re:1.7B, (b) 1Re:1.5B, y (c) 1Re:2B.

b) Recubrimientos disueltos en alcohol

Debido a la débil adherencia de los recubrimientos depositados, no fue posible realizar la preparación de la muestra por los métodos mecánicos convencionales, por esto se sometieron las muestras de recubrimiento a vibración en una solución de alcohol isopropílico en un baño en ultrasonido con el fin de provocar su desprendimiento y producir una solución que posteriormente permitió obtener la muestra a observar en MET. La Figura 48 muestra el tipo de estructura identificada en el material de los recubrimientos, observándose un patrón de anillos en las difracciones de electrones lo que indica que estos son poli-cristalinos.

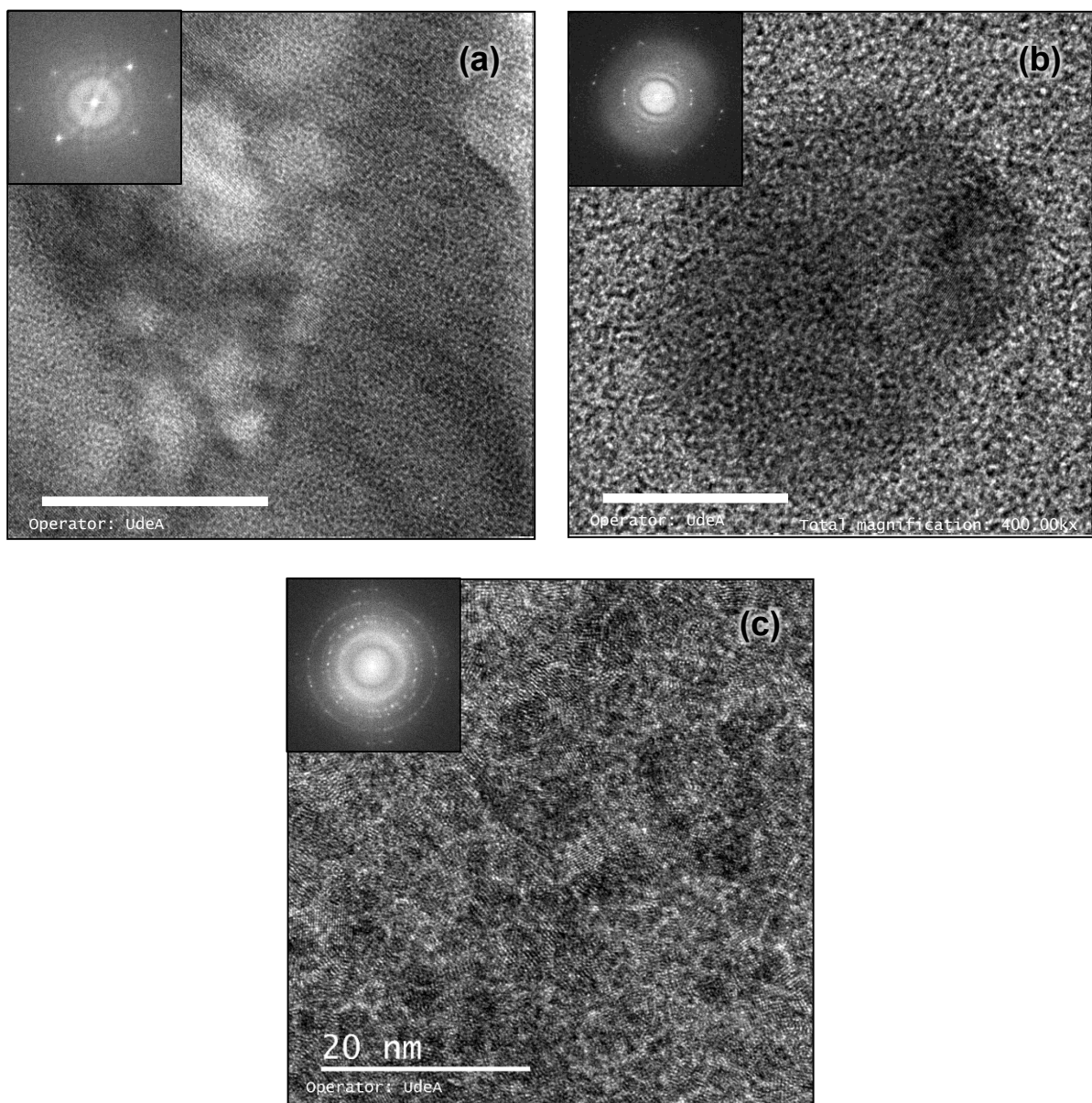
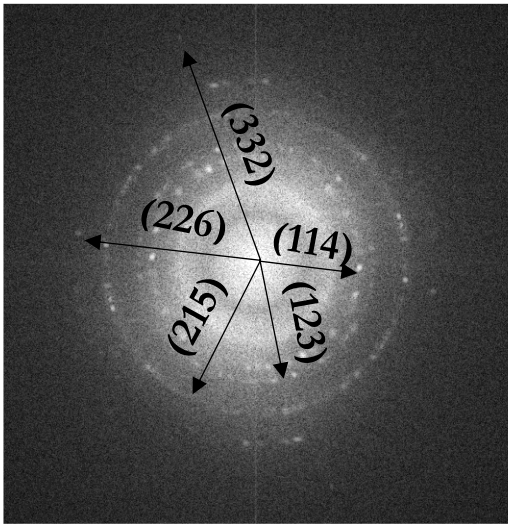


Figura 48. Estructura y patrones de difracción de electrones obtenidas por MET sobre recubrimientos elaborados a 20 °C, disueltos en alcohol y posteriormente depositados sobre una rejilla de cobre: (a)1Re:1.7B, (b)1Re:1.5B, y (c)1Re:2B.

A partir de las imágenes de los patrones de difracción de electrones presentados en forma de anillos, se determinaron los parámetros cristalinos de la fase identificada mediante la medición de las distancias interplanares y se compararon con los valores del ácido Rénico hidratado que se encontró en los análisis por DRX (ver Figura 49). De este modo se confirma que la estructura vista por MET corresponde al ácido Rénico hidratado observado también en los resultados obtenidos por DRX.



Comparación entre las distancias interplanares medidas con las distancias reportadas en el patrón de ReH_3O_5 [142].

| $d_{\text{medido}} [\text{Å}]$ | $d_{\text{ReH}_3\text{O}_5} [\text{Å}]$ | h | k | l |
|--------------------------------|---|-----|-----|-----|
| 2.5440 | 2.54504 | 1 | 1 | 4 |
| 2.2560 | 2.23176 | 1 | 2 | 3 |
| 1.8305 | 1.83693 | 2 | 1 | 5 |
| 1.4956 | 1.49026 | 2 | 2 | 6 |
| 1.1340 | 1.34459 | 3 | 3 | 2 |

Figura 49. Identificación de distancias interplanares y direcciones hkl de un recubrimiento de 1Re:2B a partir de su patrón de difracción de electrones.

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este trabajo se depositaron recubrimientos usando blancos de Renio y Boro con relaciones molares calculadas a partir de las velocidades de pulverización de los blancos. De acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de DRX, Raman y MET, se encuentra que los recubrimientos tienen una estructura cristalina a base de ácido Rénico monohidratado (ReH_3O_5). Se identifica asimismo, que el grado de cristalinidad del ReH_3O_5 aumenta con el contenido de Boro de los recubrimientos, evidenciándose una mayor cantidad de picos de difracción de ReH_3O_5 en los recubrimientos con alto contenido de Boro como el 1Re:2B y ningún pico de difracción en los recubrimientos depositados únicamente con Renio.

De acuerdo con la literatura, el ReH_3O_5 se sintetiza al aplicar temperatura o presión sobre un precursor de Renio y comparte características con el Re_2O_7 . Chellapa et al [26] encontró que se forma $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_3$ a partir de Renio puro bajo la aplicación de presiones en un ambiente rico en Oxígeno y humedad. Un estudio similar recientemente publicado (2017) por Mannion et al [159] encuentra que un filamento de Renio puro al ser calentado en condiciones de vacío tiende a formar $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ después de dejarlo reposar en atmósfera ambiental durante días. A su vez, el óxido Rénico (Re_2O_7), que es el óxido más estable del Renio, es un material higroscópico de color amarillo, el cual es obtenido desde Renio en polvo u otros óxidos de Renio en aire seco o atmósfera rica en Oxígeno cuando se encuentra a temperaturas por encima de $350\text{ }^\circ\text{C}$ [145]. Según SCOPUS se han realizado 43,344 publicaciones indexadas sobre materiales a base de Re_2O_7 y $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_3$ hasta el 2016. La Figura 50 muestra la dinámica científica de estos artículos, donde se muestra que los investigadores se han interesado en este material desde los años 80 y desde entonces se han estado publicando entre 4 y 8 artículos por año.

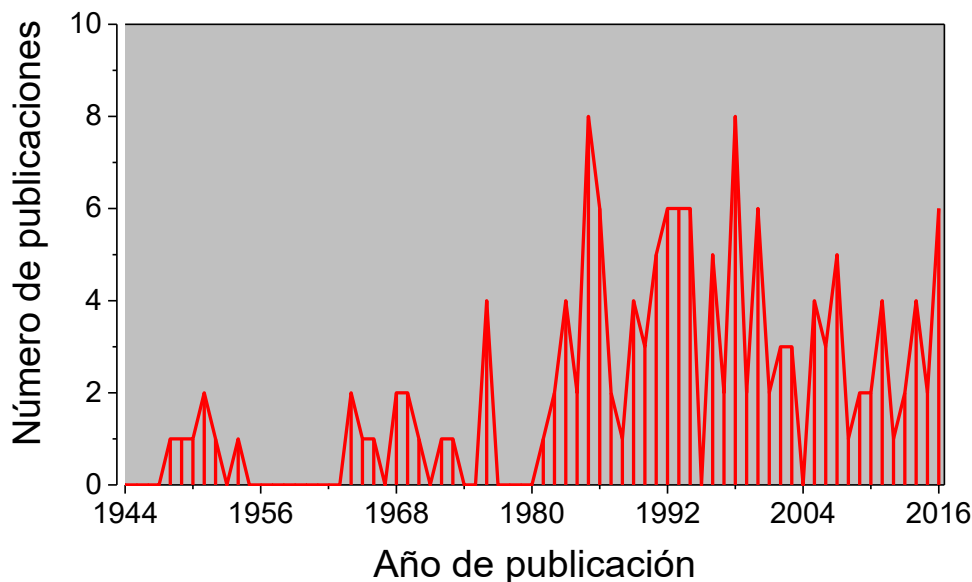


Figura 50. Dinámica científica de artículos publicados sobre el óxido de Renio (VII) y el ácido rénico monohidratado, tomado de la base de datos de publicaciones científicas SCOPUS.

En el presente estudio se encontró que solo el Renio que estuvo en contacto con Boro dio como resultado la formación de una fase de $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH}_2)_3$, la cual se presenta en forma de partículas similares a las encontradas por Mannion et al [159]. Se concluye entonces que el Boro se depositó de forma amorfa y no pudo reaccionar con el Renio para formar una estructura cristalina, y en lugar de ello produjo la fase cristalina de $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_3$, cuando los recubrimientos inicialmente de Renio y Boro entraron en contacto con el aire. Esto se puede explicar debido a que el Boro actúa como facilitador de defectos en la red cristalina del Renio, lo que según la literatura investigada hace que el Renio aumente su afinidad por el Oxígeno cuando el Renio presenta defectos en su red cristalina, ya sea inducidos después de su síntesis [72], [163], [164] o por procesos térmicos y deformaciones posteriores a su formación [26], [159]. Este es un hallazgo relevante toda vez que la literatura no reporta explicaciones sobre la influencia del Boro en la oxidación de elementos metálicos como el Renio, y se deduce que este puede actuar como un precursor sobre la formación de películas delgadas de Re_2O_7 a partir de recubrimientos a base de Renio y Boro después de que estos entran en contacto con el ambiente.

Al analizar los resultados obtenidos y compararlos con la literatura consultada se puede decir que los recubrimientos sufren diversas transformaciones durante y después del proceso de deposición:

- (1) Inicialmente los recubrimientos son formados por la deposición de átomos de Boro y Renio sobre los sustratos de Silicio, formando una estructura heterogénea que se identificó mediante los ensayos por EDS y en la que se detectaron zonas saturadas de Boro en los recubrimientos (Figura 37) y zonas con ausencia total de Boro (Figura 35), que pueden deberse a que los átomos de Boro y Renio no forman enlaces entre ellos.
- (2) Luego de la deposición se inicia la oxidación de los recubrimientos como se observó en la Figura 18, y la cual se da preferencialmente en zonas ricas en Boro, formándose partículas de Re_2O_7 , además de desprender parte del recubrimiento (por el aumento de rugosidad). Asimismo, se observan diferencias con respecto a los recubrimientos depositados a 400 °C, pues estos presentan partículas de forma un poco más redondeada que los recubrimientos depositados a 20 °C, lo que sugiere que ocurrieron procesos de difusión por parte del Boro formador de Re_2O_7 hacia la matriz rica en Renio.
- (3) Por último, las partículas de Re_2O_7 absorben agua por la humedad del ambiente y se forma ácido Rénico monohidratado $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_3$

Los hallazgos de este trabajo permitieron encontrar un proceso nunca antes reportado en la literatura para obtener películas delgadas de Re_2O_7 , material que es utilizado en procesos de catálisis, especialmente en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados a alcoholes insaturados, en la hidrogenación de ácidos carboxílicos a alcoholes y en la hidrogenación de carboxamidas a aminas [165], [166].

CAPITULO V: CONCLUSIONES

Se depositaron recubrimientos a base de Renio y Boro en sustratos de Silicio y vidrio, y se estudiaron los distintos parámetros de la técnica magnetrón *sputtering* y sus efectos en los recubrimientos. Los recubrimientos depositados no presentaron fases del sistema de aleación Renio-Boro, esto puede deberse a la baja temperatura empleada en el proceso, además se evidenció que los recubrimientos se oxidan rápidamente en contacto con el aire, lo que dificulta la realización de posteriores procesos térmicos como el recocido. Pese a lo anterior, se obtuvieron recubrimientos de ácido Rénico monohidratado, el cual tiene aplicaciones potenciales, como por ejemplo en aplicaciones de catálisis química.

Los recubrimientos sintetizados fueron caracterizados satisfactoriamente mediante las técnicas MEB, MFA, MET, DRX, Raman y EDS. Se encontró que los recubrimientos se pueden tomar como un material compuesto por una matriz rica en Renio y un aglomerado de partículas ricas en Boro, que pese a no reaccionar con el Renio de los recubrimientos, favorecen la oxidación del Renio en aire para convertirlo en Re_2O_7 , el cual a su vez con la humedad del aire se convierte en $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_3$.

Se encontró que la estequiometría calculada a partir de medir la cantidad de material pulverizado por cada blanco no corresponde a la misma estequiometría del recubrimiento depositado. Esto pudo deberse a la acción conjugada de distintas variables involucradas en el proceso de *sputtering* como: ángulo y dirección de los átomos pulverizados, tipo de sustrato encontrado, influencia entre Boro, el Renio y los sustratos, etc.

Se analizó cualitativamente la adherencia de los recubrimientos sobre diferentes sustratos: Silicio y vidrio, y adicionalmente cada uno con capa base de Titanio. Como consecuencia de ello fue posible identificar que los recubrimientos tuvieron mejor adherencia en los sustratos con capas base de Titanio, mientras que los recubrimientos depositados sobre Silicio presentaron menor porcentaje de desprendimiento que los recubrimientos depositados sobre vidrio. Además, se encontró que los recubrimientos se desprendían con cualquier tipo de contacto directo en su superficie, lo cual se aprovechó para preparar las muestras que permitieran su estudio mediante MET con miras a identificar las características estructurales internas de los materiales obtenidos y avizorar sus propiedades y posibles aplicaciones.

El efecto de la temperatura del sustrato se evidenció en la formación de partículas con bordes redondeados, debido a procesos difusivos y al aumento de la movilidad de los ad-átomos de Renio y Boro en el proceso de deposición, lo que ayudó a disminuir la heterogeneidad de estos recubrimientos, mostrándose este efecto en una disminución de la rugosidad de los recubrimientos.

Los recubrimientos depositados no son adecuados para la realización de un tratamiento de recocido pues el ácido Rénico presenta sublimación a 535K, lo cual hace desaparecer la porción de ácido Rénico del recubrimiento, dejando solamente las porciones del recubrimiento sin oxidación; cuando se emplea una atmósfera con oxígeno todo el recubrimiento es sublimado. Por otro lado, se detectó que al realizar el tratamiento de recocido en atmósfera de 99.99 % de Argón, los recubrimientos no desaparecen por completo y en su lugar dejan partículas amorfas ricas en Boro.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Como consecuencia de los análisis realizados en esta investigación se identifican las siguientes perspectivas y recomendaciones para trabajos futuros:

- Fabricar blancos con combinaciones de Renio y Boro similares a las mostradas en este estudio con el fin de realizar comparaciones frente a la técnica de co-deposición de Renio y Boro, y la deposición a partir de blancos compuestos por Renio y Boro.
- Estudiar el efecto de los esfuerzos residuales provocados por la formación de partículas y colonias de partículas en la cristalinidad de las fases que contienen Renio.
- Ampliar el estudio de la co-deposición de Renio al reemplazar el Boro por un material similar, como el Carbono, para evaluar el efecto de otro elemento y contrastar su efecto con el logrado cuando se deposita Renio con Boro.
- Evaluar el efecto de aumentar la cantidad de Boro depositada sobre el material obtenido, utilizando más blancos o blancos con mayores áreas, pues en este estudio se llegó a la máxima cantidad de átomos de Boro.
- Emplear un dispositivo de deposición por magnetrón *sputtering* que permita aumentar la temperatura a valores de 1600 °C, pues a partir de esta temperatura se han reportado reacciones entre el Renio y Boro [49].
- Estudiar el efecto de la adherencia de sustratos de silicio con dirección cristalográfica (111) pues, aunque en la literatura consultada no se encontraron recubrimientos a base de Renio y Boro depositados sobre este tipo de sustrato, existen investigaciones que demuestran un aumento en la adherencia de los recubrimientos sobre estos sustratos.
- Caracterizar las propiedades ópticas, eléctricas y de catálisis química de los recubrimientos depositados en este estudio, pues se logró identificar que el óxido Rénico (VII) en volumen es ampliamente utilizado en catálisis, pero no ha sido sintetizado en películas delgadas que pueden tener aplicaciones interesantes en optoelectrónica y procesos químicos.

REFERENCIAS

- [1] R. F. Bunshah, "Deposition Technologies: An Overview," in *HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS: Science, Technology and Applications*, 2nd ed., 1994, pp. 27–54.
- [2] BCC Research, "Report overview, High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Technologies," 2016.
- [3] W. Kern and K. K. Schuegraf, "Deposition technologies and applications: Introduction and overview," in *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Technologies*, 2nd ed., William Andrew Publishing, 2002, pp. 11–43.
- [4] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114, 2006.
- [5] A. Salam, H. Makhlof, and I. Tiginyanu, "Current and advanced coating technologies for industrial applications," in *Nanocoatings and ultra-thin films*, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 1–24.
- [6] P. . Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, and C. Mitterer, "A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1–2, pp. 151–159, 2002.
- [7] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 322–330, 2000.
- [8] A. R. Shetty, A. Karimi, and M. Cantoni, "Effect of deposition angle on the structure and properties of pulsed-DC magnetron sputtered TiAlN thin films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 13, pp. 4262–4270, Apr. 2011.
- [9] a. S. M. a. Haseeb, M. M. Hasan, and H. H. Masjuki, "Structural and mechanical properties of nanostructured TiO₂ thin films deposited by RF sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 338–344, 2010.
- [10] W. Engelhart, W. Dreher, O. Eibl, and V. Schier, "Deposition of alumina thin film by dual magnetron sputtering: Is it γ -Al₂O₃?" *Acta Mater.*, vol. 59, no. 20, pp. 7757–7767, Dec. 2011.
- [11] T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari, and H. Fujii, "Deposition of α -Al₂O₃ hard coatings by reactive magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 166–171, Jul. 2004.
- [12] B. Grančič, M. Mikula, L. Hrubá, M. Gregor, M. Štefečka, a. Csuba, E. Dobročka, a. Plecenik, and P. Kúš, "The influence of deposition parameters on TiB₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 80, no. 1–3, pp. 174–177, 2005.
- [13] P. Dubey, V. Arya, S. Srivastava, D. Singh, and R. Chandra, "Effect of nitrogen flow rate on structural and mechanical properties of Zirconium Tungsten Nitride (Zr-W-N) coatings deposited by magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 236, pp. 182–187, 2013.
- [14] N. Kabay, Nalan; Bryjak, Marek; Hilal, "Boron in the Environment," in *Boron Separation Processes*,

Elsevier, 2015, pp. 1–33.

- [15] A. L. Ivanovskii, “Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 1, pp. 184–228, Jan. 2012.
- [16] S. E. Kesler and A. C. Simon, “Technology Elements,” in *Mineral Resources, Economics and the Environment*, Cambridge University Press, 2015, p. 253.
- [17] W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K. Suriye, P. Praserttham, and J. Panpranot, “Influence of preparation method on the catalytic performances of Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in the metathesis of ethylene and 2-pentene,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 145–152, 2014.
- [18] A. S. Duke, K. Xie, J. R. Monnier, and D. A. Chen, “Superior long-term activity for a Pt-Re alloy compared to Pt in methanol oxidation reactions,” *Surf. Sci.*, vol. 657, pp. 35–43, 2017.
- [19] E. A. Juarez-arellano, B. Winkler, A. Friedrich, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, M. Kunz, and V. Milman, “In situ study of the formation of rhenium borides from the elements at high-(p, T) conditions : Extreme incompressibility of Re₇B₃ and formation of new phases,” *Solid State Sci.*, vol. 25, pp. 85–92, 2013.
- [20] A. Kawano, Y. Mizuta, H. Takagiwa, T. Muranaka, and J. Akimitsu, “The superconductivity in Re-B system,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 72, no. 7, pp. 1724–1728, 2003.
- [21] S. Guo, “Formation of rhenium diboride via mechanochemical-annealing processing of Re and B,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 16, pp. 4443–4449, 2014.
- [22] S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch, and S. Sattel, “Influence of low energy ion implantation on mechanical properties of magnetron sputtered metastable (Cr,Al)N thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1–2, pp. 164–169, Aug. 2003.
- [23] M. Stüber, S. Ulrich, H. Leiste, and H. Holleck, “Magnetron sputtered nanocrystalline metastable (V,Al)(C,N) hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 4, pp. 610–616, 2011.
- [24] M. Stueber, U. Albers, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, P. B. Barna, A. Kovacs, P. Hovsepian, and I. Gee, “Multifunctional nanolaminated PVD coatings in the system Ti–Al–N–C by combination of metastable fcc phases and nanocomposite microstructures,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23, pp. 6162–6171, Jun. 2006.
- [25] P. Zeman, Š. Zuzjaková, P. Zeman, and S. Kos, “Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure,” *Thermochim. Acta*, vol. 572, pp. 85–93, 2013.
- [26] R. S. Chellappa, M. Somayazulu, and R. J. Hemley, “Rhenium reactivity in H₂O–O₂ supercritical mixtures at high pressures,” *High Press. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 792–799, 2009.
- [27] J. William D. Callister, “Structures of Metals and Ceramics,” in *Foundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed., 2006, pp. 30–68.
- [28] Martín Martínez-Ripoll, “La simetría de los cristales (las 14 redes de Bravais),” *Crystallography-Cristalografía*, 2014. [Online]. Available:

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html. [Accessed: 24-Nov-2016].

- [29] E. Nieto, F. Fernandez, and P. D. C. Moure, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Boletín la Soc. Ceram. y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [30] D. M. Mattox, "SURFACE ENGINEERING," in *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD): Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control*, NOYES PUBLICATIONS, 1998, pp. 29–39.
- [31] H. Adachi and K. Wasa, "Thin Films and Nanomaterials," in *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition*, no. Dlc, 2012, pp. 3–39.
- [32] D. M. Mattox, "SPUTTERING CONFIGURATIONS," in *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD): Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control*, NOYES PUBLICATIONS, 1998, pp. 354–363.
- [33] K. J. Lesker Company, "Practical Process Tips - Sputtering," *Lesker Tech*, vol. 7, no. 1, pp. 1–4, 2010.
- [34] F. M. Ohring, "Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films," in *Materials Science of Thin Film: Deposition and Structure*, 2nd ed., Elsevier Inc., 2002, p. 147–148, 203–269, 210–211.
- [35] D. M. Mattox, "Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties," in *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD): Film Formation , Adhesion , Surface preparation and contamination control*, 1998, pp. 472–516.
- [36] R. F. Bunshah, "Vapor Deposition Technologies," in *HANDBOOK OF HARD COATINGS Deposition Technologies , Properties and Applications*, 2001, pp. 4–72.
- [37] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "Deposition of Compound Thin Films," in *THIN FILM MATERIALS technology: Sputtering of compound materials*, William Andrew Publishing, 2004, pp. 191–219.
- [38] C. L. Yaws, "Chapter 82. Re - Rhenium," in *Yaws' Handbook of Properties of the Chemical Elements*, Knovel, 2011, p. 338.
- [39] S. S. Naboychenko, I. B. Murashova, and O. D. Neikov, "Production of Refractory Metal Powders," in *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, Elsevier, 2010, pp. 480–481.
- [40] R. Delaplane, U. Dahlborg, and B. Granéli, "A neutron diffraction study of amorphous boron," *J. non- ...*, vol. 104, no. 1988, pp. 249–252, 1988.
- [41] R. G. Delaplane, U. Dahlborg, W. S. Howells, and T. Lundstrom, "A NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF AMORPHOUS BORON USING A PULSED SOURCE," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 106, pp. 66–69, 1988.
- [42] A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, and V. L. Solozhenko, "Tonic high-pressure form of elemental boron," *Nature*, vol. 457, no. 7231, pp. 863–867, 2009.

- [43] M. Widom and M. Mihalkovič, “Symmetry-broken crystal structure of elemental boron at low temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 6, pp. 1–8, 2008.
- [44] M. J. Van Setter, M. A. Uijtewaal, G. A. De Wijs, and R. A. De Groot, “Thermodynamic stability of boron: The role of defects and zero point motion,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2458–2465, 2007.
- [45] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H. Mao, and R. J. Hemley, “Superconductivity in boron,” *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5528, pp. 272–4, 2001.
- [46] A. O’Brien and K. Sinnes, “7. Reactive, Refractory, and Precious Metals and Alloys,” in *Welding Handbook, Volume 5 - Materials and Applications, Part 2 (9th Edition)*, vol. 1950, American Welding Society (AWS), 2015, pp. 488–491.
- [47] N. Kabay, Nalan; Bryjak, Marek; Hilal, “The Chemistry of Boron y Water,” in *Boron Separation Processes*, Elsevier, 2015, pp. 35–63.
- [48] V. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, and G. H. und K. Moers, “Physicalische und chemische Eigenschaften des Rheniums,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 196, no. 1, pp. 129–159, 1931.
- [49] S. Otani, T. Aizawa, and Y. Ishizawa, “Preparation of ReB₂ single crystals by the floating zone method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 19–21, 1997.
- [50] Z. XIE, “Thesis: Re, Os, Al AND Mg BORON RICH CERAMIC COMPOUNDS FOR STRUCTURAL APPLICATION,” University of Central Florida, 2012.
- [51] R. S. Aronsson, B. Baeckman, M., “The Crystal Structure of Re₃B,” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 14. pp. 1001–1005, 1960.
- [52] S. J. La Placa and B. Post, “The crystal structure of rhenium diboride,” *Acta Crystallogr.*, vol. 15, no. 2, pp. 97–99, Feb. 1962.
- [53] H.-Y. H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J.-M. J.-M. J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, R. W. Cumberland, A. Kavner, J.-M. J.-M. J.-M. Yang, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, “Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure,” *Science*, vol. 316, no. 5823, pp. 436–439, Apr. 2007.
- [54] B. Aronsson, E. Stenberg, and J. Aselius, “Borides of Rhenium and the Platinum Metals, The Crystal Structure of Re₇B₃, ReB₃, Rh₇B₃, RhB, IrB and PtB.” pp. 733–741, 1960.
- [55] H. Takagiwa, A. Kawano, Y. Mizuta, T. Yamamoto, M. Yamada, K. Ohishi, T. Muranaka, J. Akimitsu, W. Higemoto, and R. Kadono, “Magnetic penetration depth of a new boride superconductor Re₃B,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 326, no. 1–4, pp. 355–358, 2003.
- [56] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, and V. L. Solozhenko, “Comment on ‘Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure’,” *Science (80-.)*, vol. 318, no. 5856, p. 1550; author reply 1550, Dec. 2007.
- [57] S. Otani, M. M. Korsukova, and T. Aizawa, “High-temperature hardness of ReB₂ single crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 477, no. 1–2, pp. L28–L29, May 2009.

- [58] J. Qin, D. He, J. Wang, L. Fang, L. Lei, Y. Li, J. Hu, Z. Kou, and Y. Bi, "Is Rhenium Diboride a Superhard Material?," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 4780–4783, Dec. 2008.
- [59] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, "Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB₂, OsB₂, and ReB₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 26, pp. 1–3, 2008.
- [60] J. B. B. Levine, J. B. B. Betts, J. D. D. Garrett, S. Q. Q. Guo, J. T. T. Eng, A. Migliori, and R. B. B. Kaner, "Full elastic tensor of a crystal of the superhard compound ReB₂," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 5, pp. 1530–1535, Mar. 2010.
- [61] J. B. Levine, S. L. Nguyen, H. I. Rasool, J. A. Wright, S. E. Brown, and R. B. Kaner, "Preparation and properties of metallic, superhard rhenium diboride crystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 50, pp. 16953–16958, Dec. 2008.
- [62] A. Latini, J. V. Rau, D. Ferro, R. Teghil, V. R. Albertini, and S. M. Barinov, "Superhard Rhenium Diboride Films: Preparation and Characterization," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4507–4511, Jul. 2008.
- [63] J. Chrzanowska, J. Hoffman, P. Denis, M. Giżyński, T. Mościcki, M. Gیزیński, and T. Mościcki, "The effect of process parameters on rhenium diboride films deposited by PLD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 277, pp. 15–22, Sep. 2015.
- [64] G. Q. Liu, S. Zhang, M. Y. Liu, and D. J. Li, "Effect of Modulation Period on Structure and Mechanical Properties of ReB₂/Ta₂N Nanoscale Nanomultilayers," *J. Mater. Eng.*, vol. 1, no. 10, p. 58–60(3), 2011.
- [65] J. Pellicer-Porres, A. Segura, A. Muñoz, A. Polian, and A. Congeduti, "Bond length compressibility in hard ReB₂ investigated by x-ray absorption under high pressure.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 45701, pp. 1–7, Feb. 2010.
- [66] B. L. Ivanov, M. S. Wellons, and C. M. Lukehart, "Confined-plume chemical deposition: rapid synthesis of crystalline coatings of known hard or superhard materials on inorganic or organic supports by resonant IR decomposition of molecular precursors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 33, pp. 11744–11750, Aug. 2009.
- [67] M. Frotscher, M. Hölzel, and B. Albert, "Crystal Structures of the Metal Diborides ReB₂, RuB₂, and OsB₂ from Neutron Powder Diffraction," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 636, no. 9–10, pp. 1783–1786, Sep. 2010.
- [68] G. Cao, A. M. Locci, R. Licheri, and R. Orru, "Reactive Spark Plasma Sintering of rhenium diboride," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 397–400, Jan. 2009.
- [69] M. R. Koehler, V. Keppens, B. C. Sales, R. Jin, and D. Mandrus, "Elastic moduli of superhard rhenium diboride," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 95414, pp. 1–4, May 2009.
- [70] R. F. Zhang, S. Veprek, and A. S. Argon, "Mechanical and electronic properties of hard rhenium diboride of low elastic compressibility studied by first-principles calculation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 201914, pp. 1–3, Nov. 2007.
- [71] S. Oktay, Z. Kahraman, M. Urgen, and K. Kazmanli, "XPS investigations of tribolayers formed

- on TiN and (Ti,Re)N coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 255–261, 2015.
- [72] N. R. Murphy, R. C. Gallagher, L. Sun, J. G. Jones, and J. T. Grant, “Optical and chemical properties of mixed-valent rhenium oxide films synthesized by reactive DC magnetron sputtering,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 45, pp. 191–196, 2015.
- [73] E. Cazzanelli, M. Castriota, S. Marino, N. Scaramuzza, J. Purans, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Mariotto, and G. Das, “Characterization of rhenium oxide films and their application to liquid crystal cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 114904, pp. 1–7, 2009.
- [74] J. C. Qian, Z. F. Zhou, C. Yan, D. J. Li, K. Y. Li, S. Descartes, R. Chromik, W. J. Zhang, I. Bello, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, “Tailoring the mechanical and tribological properties of sputtered boron carbide films via the B_{1-x}C_x composition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 267, pp. 2–7, 2015.
- [75] D. Buc, I. Bello, M. Caplovicova, M. Mikula, J. Kovac, I. Hotovy, Y. M. Chong, and G. G. Siu, “Analysis of magnetron sputtered boron oxide films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8723–8727, Oct. 2007.
- [76] Y. M. Chen, Z. X. Zeng, S. R. Yang, and J. Y. Zhang, “The tribological performance of BCN films under ionic liquids lubrication,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 20–26, 2009.
- [77] J. C. Qian, Z. F. Zhou, W. J. Zhang, K. Y. Li, I. Bello, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, “Microstructure and tribo-mechanical properties of Ti-B-C nanocomposite films prepared by magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 270, pp. 290–298, 2015.
- [78] C. Yan, Z. F. Zhou, Y. M. Chong, C. P. Liu, Z. T. Liu, K. Y. Li, I. Bello, O. Kutsay, J. A. Zapien, and W. J. Zhang, “Synthesis and characterization of hard ternary AlMgB composite films prepared by sputter deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5372–5377, Jul. 2010.
- [79] W. Qu, A. Wu, Z. Wu, Y. Bai, and X. Jiang, “Influence of boron contents on properties of AlMgB films prepared by RF magnetron sputtering,” *Rare Met.*, vol. 31, no. 2, pp. 164–167, 2012.
- [80] R. F. Kang, Y. Z. Bai, F. W. Qin, Y. Zhao, J. Q. Pang, and J. Zhao, “Effect of deposition pressure on mechanical properties of Al–Mg–B thin films,” *Surf. Eng.*, vol. 30, no. 12, pp. 900–904, 2014.
- [81] Y. Chen, S. Yang, and J. Zhang, “The influence of processing gas on the mechanical properties of sputtered B-C-N-H films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 20, pp. 8575–8581, 2009.
- [82] Y. Chen, S. Yang, and J. Zhang, “The chemical composition and bonding structure of B-C-N-H thin films deposited by reactive magnetron sputtering,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 11, pp. 865–871, Nov. 2009.
- [83] P. Dubey, V. Arya, S. Srivastava, D. Singh, and R. Chandra, “Study on thermal stability and mechanical properties of nanocomposite Zr-W-B-N thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 284, pp. 173–181, 2015.
- [84] Z. C. Jia, J. Q. Zhu, C. Z. Jiang, W. X. Shen, J. C. Han, and R. R. Chen, “Effect of gas flow ratio on the microstructure and mechanical properties of boron phosphide films prepared by

- reactive magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 356–360, Oct. 2011.
- [85] SCILABWARE, “Technical information - glassware Technical information - glassware.” pp. 12–19, 2010.
- [86] S. Zhang and N. Ali, “Table 3.1. Selected Mechanical and Tribological Properties of Silicon, Si Silicon Carbide, SiC and Diamond (at Room Temperature),” in *Nanocomposite Thin Films and Coatings - Processing, Properties and Performance*, World Scientific, 2007.
- [87] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “~SiO₂ (SiO₂ trig) Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1817452).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [88] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., “Boron (B) lattice parameters of a-and b-tetragonal boron: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41C: ‘Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I’ in SpringerMaterials (http://dx.doi.org/10.1007/10681727_655).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [89] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “α-Al₂O₃ (corundum) (Al₂O₃ rhom) Crystal Structure: Datasheet from ‘LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1520512).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [90] A. Goldmann, “2.11.3 Ti (Titanium) (Z = 22): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 23C1: ‘Noble Metals, Noble Metal Halides and Nonmagnetic Transition Metals’ in SpringerMaterials (http://dx.doi.org/10.1007/10714318_18).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [91] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “rutile (TiO₂ rut) Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1603303).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [92] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “TiN phase (TiN ht) Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1932785).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [93] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “FeC Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1930044).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [94] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “AlN Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE

- Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1623783).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [95] G. Chiarotti, “1.6 Crystal structures and bulk lattice parameters of materials quoted in the volume: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 24C: ‘Interaction of Charged Particles and Atoms with Surfaces’ in SpringerMaterials ([http://dx.doi.org/10.1007/10714318_31](http://dx.do.” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.</p>
<p>[96] G. Totten, M. Howes, and T. Inoue, “Table 1. Values of the Parameters Requested for the Evaluation of the First-order Residual Stresses in Several Technical Metallic Materials,” in <i>Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel</i>, ASM International, 2002.</p>
<p>[97] A. Goldmann, “2.11.16 Re (Rhenium) (Z = 75): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 23C1: ‘Noble Metals, Noble Metal Halides and Nonmagnetic Transition Metals’ in SpringerMaterials (<a href=)).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [98] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., “Boron (B) pressure dependence of lattice parameters, bulk modulus, alpha-rhombohedral boron: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41C: ‘Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1250354).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [99] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds., “Boron (B) pressure dependence of lattice parameters, bulk modulus, thermal expansion, beta-rhombohedral boron: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41C: ‘Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0457517).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [100] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “ReB2 Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0527470).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [101] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “ReB3 (ReB2) Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0527470).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [102] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “Re7B3 Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0527470).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [103] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “Re2O7 Crystal Structure: Datasheet from ‘PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0527470).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

(http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1250018).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

- [104] J. R. Davis, “Table 2.4. Physical Properties of the Elements,” in *Concise Metals Engineering Data Book*, ASM International, 1997.
- [105] D. O. Kipp, “Typical Properties of Titanium Alloy - (Metric Units),” in *Metal Material Data Sheets*, MatWeb, LLC., 2010.
- [106] S. Zhang and N. Ali, “Table 6.1. Mechanical Properties of Amorphous Zirconium Copper Oxygen, Zr-Cu-O Film with 38 at.% Copper, Cu and Steel, Glass and Silicon, Si(100) Used as Substrates,” in *Nanocomposite Thin Films and Coatings - Processing, Properties and Performance*, World Scientific, 2007.
- [107] C. L. Yaws, “Table 11. Hardness and Modulus Properties,” in *Yaws’ Handbook of Properties of the Chemical Elements*, Knovel, 2011.
- [108] Knovel, “Physical Constants and Thermodynamics of Phase Transitions,” in *Knovel Critical Tables*, Knovel, 2003.
- [109] J. . Davis, “Table 1. Some Physical Properties of Metals at Room Temperature,” in *Metals Handbook, Desk Edition*, 2nd ed., ASM International, 1998.
- [110] K. Dunn, “Design and Analysis of Experiments,” in *Process Improvement Using Data*, 2014, pp. 201–280.
- [111] K. Dunn, “Univariate Data Analysis,” in *Process Improvement Using Data*, 2014, pp. 21–64.
- [112] G. E. P. Box, J. S. Hunter, and W. G. Hunter, “Basics (Probability, Parameters, and Statistics),” in *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, 2nd ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2005, pp. 17–60.
- [113] G. E. P. Box, J. S. Hunter, and W. G. Hunter, “Factorial Designs at Two Levels,” in *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005, pp. 173–222.
- [114] G. E. P. Box, J. S. Hunter, and W. G. Hunter, “Fractional Factorial Designs,” in *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005, pp. 235–273.
- [115] R. P. Doerner, D. G. Whyte, and D. M. Goebel, “Sputtering yield measurements during low energy xenon plasma bombardment,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 9, pp. 5816–5823, 2003.
- [116] A. P. Yalin and V. Surla, “Sputtering studies of multi-component materials by weight loss and cavity ring-down spectroscopy,” *42nd ALAA/ASME/SAE/ASEE Jt. Propuls. Conf. Exhib.*, no. July, pp. 1–19, 2006.
- [117] M. Tartz, T. Heyn, C. Bundesmann, and H. Neumann, “Measuring sputter yields of ceramic materials,” *31st Int. Electr. Propuls. Conf.*, no. 240, pp. 1–14, 2009.
- [118] B. M. U. Scherzer and G. K. Wehner, “Sputtering of Multicomponent Materials,” in *Sputtering*

by *Particle Bombardment II*, 1983, pp. 11–84.

- [119] K. H. Kim, S. R. Choi, and S. Y. Yoon, “Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 243–248, 2002.
- [120] L. M. López, O. Salas, L. Melo-Máximo, J. Oseguera, C. M. Lepienski, P. Soares, R. D. Torres, and R. M. Souza, “Structural and mechanical analysis for the optimization of PVD oxide coatings for protection against metal dusting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7306–7313, 2012.
- [121] Y. W. Choi and J. Kim, “Reactive sputtering of magnesium oxide thin film for plasma display panel applications,” *Thin Solid Films*, vol. 460, no. 1–2, pp. 295–299, 2004.
- [122] X. Zhang, J. Zhu, L. Zhang, K. Kishimoto, S. Du, and X. Yin, “Crystallization of alumina films deposited by reactive magnetron sputtering with resputtering technique at low temperature,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, no. SUPPL.1, pp. S393–S396, Aug. 2013.
- [123] S. K. Mishra, P. K. P. Rupa, and L. C. Pathak, “Surface and nanoindentation studies on nanocrystalline titanium diboride thin film deposited by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6884–6889, Jun. 2007.
- [124] D. Bernache-Assollant and J.-P. Bonnet, “Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide,” *Tech. l’ingénieur Fondam. en Chim.*, vol. 33, pp. 1–20, 2005.
- [125] H. H. Huang, Y. S. Liu, Y. M. Chen, M. C. Huang, and M. C. Wang, “Effect of oxygen pressure on the microstructure and properties of the Al₂O₃-SiO₂ thin films deposited by E-beam evaporation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 10 SPEC. ISS., pp. 3309–3313, 2006.
- [126] S. Prasanna, G. Krishnendu, S. Shalini, P. Biji, G. Mohan Rao, S. Jayakumar, and R. Balasundaraprabhu, “Composition, structure and electrical properties of DC reactive magnetron sputtered Al₂O₃ thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 3, pp. 705–711, 2013.
- [127] V. Chawla, R. Jayaganthan, and R. Chandra, “Microstructural and mechanical properties of sputter deposited TiN/SiN_x multilayer thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 2–3, pp. 424–430, Aug. 2010.
- [128] P. Hones, M. Diserens, and F. Lévy, “Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 120–121, pp. 277–283, 1999.
- [129] S.-R. Jian, G.-J. Chen, J. S.-C. Jang, and Y.-S. Lai, “Nanomechanical properties of AlN(103) thin films by nanoindentation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 219–222, Apr. 2010.
- [130] M. Kumar and R. Mitra, “Effect of substrate bias on microstructure and properties of Ni–TiN nanocomposite thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 251, pp. 239–246, Jul. 2014.
- [131] Powder Diffraction File (PDF), “Silicon Oxide, Reference code: 01-080-2148, ICSD Code: 070007.” International Centre for Diffraction Data, 1997.

- [132] Powder Diffraction File (PDF), "Silicon, Reference Code:00-039-0973." Internatioanl Centre for Difracton Data, 1986.
- [133] Inorganic Crystal Structure Database, "Titanium, Reference code: 98-005-3784, ICSD collection code: 53784." 2006.
- [134] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon Oxide, Reference code: 01-086-2332, ICSD collection code: 040105." 1997.
- [135] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon – Hp, Reference code: 98-005-2460, ICSD collection code: 52460." Science & Technology Facilities Council, 2003.
- [136] Powder Diffraction File (PDF), "Silicon Oxide, Reference code: 00-045-1374." 1991.
- [137] Inorganic Crystal Structure Database, "Rhenium, Reference code: 98-010-9248, ICSD collection code: 109248." 2007.
- [138] Inorganic Crystal Structure Database, "Titanium, Reference code: 98-065-3278, ICSD collection code: 653278." 2009.
- [139] Powder Diffraction File (PDF), "Silicon, Reference code: 00-035-1158." 1980.
- [140] Inorganic Crystal Structure Database, "Titanium Oxide, Reference code: 98-015-4610, ICSD collection code: 154610." 2007.
- [141] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon, Reference code: 98-010-9036, ICSD collection code: 109036." 2007.
- [142] Inorganic Crystal Structure Database, "Rhenic Acid Hydrate, Reference code: 98-006-7822, ICSD code: 67822." Science & Technology Facilities Council, 1995.
- [143] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon Oxide, Reference code: 98-015-5247, ICSD collection code: 155247." Science & Technology Facilities Council, 2007.
- [144] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon – Hp, Reference code: 98-005-2456, ICSD collection code: 52456." 2007.
- [145] H. G. Nadler and H. C. Starck, "Rhenium and Rhenium Compounds," in *ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry*, vol. 31, Wiley-VCH, 2012, pp. 527–536.
- [146] Crystallography Open Database, "rhenium, Reference code: 96-210-4029, COD database code: 2104028." 2003.
- [147] Inorganic Crystal Structure Database, "Titanium, Reference code: 98-004-1503, ICSD collection code: 41503." 1999.
- [148] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon Oxide, Reference code: 98-004-1474, ICSD collection code: 41474." 2006.
- [149] Inorganic Crystal Structure Database, "SiO₂, Reference code: 98-017-0507, ICSD collection code: 170507." 2005.
- [150] Inorganic Crystal Structure Database, "Silicon, Reference code:98-010-9025, ICSD collection

code: 109025.” 2007.

- [151] Inorganic Crystal Structure Database, “Titanium – Alpha, Reference code: 98-005-3784, ICSD collection code: 53784.” 2006.
- [152] Powder Diffraction File (PDF), “Titanium, Reference code: 01-088-2321, ICSD Collection Code: 041503.” 1993.
- [153] Crystallography Open Database, “Silicon, Reference code: 96-450-7227, COD database code: 4507226.” 2013.
- [154] RRUFFTM Project database, “Silicon R050145.” [Online]. Available: <http://rruff.info/Silicon>. [Accessed: 29-Sep-2016].
- [155] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, and G. A. N. Connell, “Interference-Enhanced Raman Scattering of Very thin Titanium and Titanium Oxide Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 4, pp. 273–276, 1980.
- [156] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, and L. Dubrovinsky, “Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma,” *Sci. Rep.*, vol. 1, no. 96, p. DOI:10.1038/srep00096, 2011.
- [157] G. Parakhonskiy, V. Vtech, N. Dubrovinskaia, R. Caracas, and L. Dubrovinsky, “Raman spectroscopy investigation of alpha boron at elevated pressures and temperatures,” *Solid State Commun.*, vol. 154, no. 1, pp. 34–39, 2013.
- [158] H. H. Claassen and A. J. Zielen, “Structure of the Perrhenate Ion,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 4, p. 707, 1954.
- [159] J. M. Mannion, M. S. Wellons, C. R. Shick, G. A. Fugate, B. A. Powell, and S. M. Husson, “Ambient aging of rhenium filaments used in thermal ionization mass spectrometry: Growth of oxo-rhenium crystallites and anti-aging strategies,” *Heliyon*, vol. 3, no. 1, pp. 1–23, 2017.
- [160] L. B. Brostoff, S. A. Centeno, P. Ropret, P. Bythrow, and F. Pottier, “Combined X-ray diffraction and Raman identification of synthetic organic pigments in works of art: From powder samples to artists’ paints,” *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 6096–6106, 2009.
- [161] P. R. Bartholomew, “Comparing the success rate of Raman spectroscopy and powder XRD for routine mineral identification,” *Geostand. Geoanalytical Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 353–359, 2013.
- [162] N. Prieto-Taboada, a. Larrañaga, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. a. Olazabal, and J. M. Madariaga, “The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the CaSO₄–H₂O system compounds,” *Microchem. J.*, vol. 122, pp. 102–109, 2015.
- [163] H. Frederiksson, B. Kasemo, and I. Marklund, “Oxide particles on ultra thin rhenium films studied by electron microscopy,” *Thin Solid Films*, vol. 8, no. 1, pp. 61–68, 1971.
- [164] R. Burch, “Oxidation State of Rhenium and Its Role in Platinum-Rhenium Reforming Catalysts,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 22, no. 2, pp. 57–60, 1978.
- [165] S. Nishimura, “RHENIUM CATALYSTS,” in *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation*

for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, 2001, pp. 42–43.

- [166] S. Vorakitkanvasin, S. K. N. Ayudhya, K. Suriye, P. Prasertdam, and J. Panpranot, “Enhanced metathesis activity of low loading $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for propylene production by using aluminum nitrate as Al_2O_3 precursor,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 517, pp. 39–46, 2016.